TS HỒ THỊ YÊU LY
TS PHAN THỊ ANH ĐÀO

HÓA PHÂN TÍCH

(Dùng cho sinh viên hệ không chuyên hóa)

NHÀ XUẤT BẢN
ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH

TS. HỒ THỊ YÊU LY
TS. PHAN THỊ ANH ĐÀO

HÓA PHÂN TÍCH

(DÙNG CHO SINH VIÊN HỆ KHÔNG CHUYÊN HÓA)

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP HỒ CHÍ MINH

LỜI NÓI ĐẦU

Cuốn sách *Hóa phân tích* được biên soạn với mục đích làm giáo trình giảng dạy cho sinh viên học môn học Hóa phân tích thuộc các ngành không chuyên hóa như công nghệ Thực phẩm, Công nghệ Vật liệu, Công nghệ Môi trường...

Hóa học phân tích là xác định sự hiện diện của chất (phân tích định tính), hàm lượng của mỗi thành phần (phân tích định lượng) và cấu trúc hóa học của nó (phân tích cấu trúc). Dựa vào bản chất của phương pháp phân tích, hóa học phân tích định lượng được chia thành hai nhóm lớn (các phương pháp hóa học, các phương pháp vật lý và hóa lý). Nội dung của giáo trình này chủ yếu trình bày về các phương pháp định lượng hóa học.

Nội dung của giáo trình *Hóa phân tích* này gồm 9 chương. Các chương 1, 2 trình bày về các vấn đề cơ bản của hóa phân tích, các cách biểu thị và tính toán về nồng độ dung dịch. Các chương 4 đến 8 trình bày các phương pháp định lượng hóa học như phương pháp phân tích trọng lượng, các phương pháp phân tích thể tích bao gồm phương pháp chuẩn độ acid-base, tạo phức, kết tủa và oxy hóa khử. Chương 9 trình bày các loại sai số, xử lý thống kê dữ liệu thực nghiệm và cách trình bày kết quả phân tích. Cuối mỗi chương có phần bài tập. Phần lớn các bài tập có độ khó ở mức độ trung bình để giúp sinh viên làm sáng tỏ lý thuyết, suy luận và kết nối kiến thức.

Trong chương trình đào tạo hệ đại học, hóa học phân tích rất quan trọng, không những trong các ngành Hóa học nói riêng mà còn trong các ngành khoa học khác như: Vật liệu, Y học, Nông nghiệp, Lâm nghiệp, Dược học,... Môn học cung cấp cho sinh viên những kiến thức cần thiết để học các môn học chuyên ngành khác đồng thời trang bị cho sinh viên các phương pháp phân tích phục vụ cho nghiên cứu khoa học và làm đồ án tốt nghiệp.

Chúng tôi soạn giáo trình này nhằm mục đích trang bị cho sinh viên các ngành: Công nghệ Thực phẩm, Công nghệ Vật liệu, Công nghệ Môi trường, Kinh tế Gia đình có kiến thức cơ bản nhất về Hóa phân tích, giúp cho sinh viên có vốn kiến thức trong quá trình học tập trên ghế nhà trường cũng như sau khi ra trường để có thể bắt tay vào công việc chuyên môn của họ, đủ điều kiện làm việc với những công việc liên quan đến Hóa Phân tích.

Trong quá trình biên soạn, nhóm tác giả đã có nhiều cố gắng, tuy vậy vẫn khó tránh khỏi những thiếu sót hoặc chưa phù hợp. Tác giả rất mong nhận được những chỉ dẫn, đóng góp của đồng nghiệp và các em sinh viên để cuốn sách ngày càng có chất lượng cao hơn.

Các tác giả

MỤC LỤC

CÁC CHỮ VIẾT TẮT 12

CHƯƠNG I: ĐẠI CƯƠNG VỀ HÓA PHÂN TÍCH 13

1.1. ĐỐI TƯỢNG CỦA HÓA PHÂN TÍCH 13

1.2. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG 13

1.2.1. Phân loại theo bản chất của phương pháp 14

1.2.2. Phân loại theo lượng mẫu phân tích hay kỹ thuật phân tích 15

1.3. CÁC BƯỚC THỰC HIỆN CỦA MỘT QUY TRÌNH PHÂN TÍCH 16

1.3.1. Xác định đối tượng – Mẫu thử 16

1.3.2. Lựa chọn phương pháp 16

1.3.3. Lấy mẫu thử và bảo quản mẫu 16

1.3.4. Xử lý mẫu thử – Tiến hành đo các chất phân tích 17

1.3.5. Tính toán – xử lý kết quả phân tích 17

1.4. CHỮ SỐ CÓ NGHĨA VÀ LÀM TRÒN SỐ 17

1.4.1. Chữ số có nghĩa trong số đo trực tiếp 18

1.4.2. Chữ số có nghĩa trong số đo gián tiếp 20

1.4.3. Cách làm tròn số 22

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP 23

CHƯƠNG II: NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH 24

2.1. ĐỊNH NGHĨA DUNG DỊCH 24

2.2. CÁC CÁCH BIỂU DIỄN NỒNG ĐỘ 24

2.2.1. Nồng độ mol 25

2.2.2. Nồng độ phần trăm 26

2.2.3. Nồng độ phần triệu và nồng độ phần tỷ 26

2.2.4. Nồng độ đương lượng 26

2.2.5. Độ chuẩn (titre) 31
2.3. TÍNH TOÁN VỀ NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH.....33
2.3.1. Bài toán về pha dung dịch 33
2.3.2. Bài toán về chuyển đổi nồng độ 34
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP 37

CHƯƠNG III: PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG 40
3.1. NGUYÊN TẮC CHUNG CỦA PHƯƠNG PHÁP.....40
3.2. PHÂN LOẠI.....41
3.2.1. Phương pháp tách 41
3.2.2. Phương pháp chưng cất 41
3.2.3. Phương pháp kết tủa.....42
3.3. TÍNH TOÁN TRONG PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG 43
3.4. CÁC THAO TÁC CƠ BẢN CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG KẾT TỦA 45
3.3.1. Hòa tan mẫu phân tích.....45
3.3.2. Kết tủa 46
3.3.3. Lọc kết tủa và rửa kết tủa 49
3.3.4. Sấy và nung kết tủa 50
3.3.5. Cân 51
3.5. PHẠM VI ỨNG DỤNG CỦA PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG 51

CHƯƠNG IV: PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH 54
4.1. NGUYÊN TẮC VÀ MỘT SỐ KHÁI NIỆM 54
4.1.1. Nguyên tắc.....54
4.1.2. Các khái niệm.....55
4.2. YÊU CẦU CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC DÙNG TRONG CHUẨN ĐỘ.....57
4.3. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH.....58

4.3.1. Phương pháp acid base 58
4.3.2. Phương pháp oxy hóa khử 58
4.3.3. Phương pháp chuẩn độ tạo phức 58
4.3.4. Phương pháp chuẩn độ kết tủa 58
4.4. TÍNH KẾT QUẢ TRONG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ 58
4.5. CÁCH PHA CHẾ DUNG DỊCH CHUẨN 60
4.6. HỆ SỐ HIỆU CHỈNH 61
4.7. KỸ THUẬT CHUẨN ĐỘ 63
4.7.1. Kỹ thuật chuẩn độ trực tiếp 63
4.7.2. Kỹ thuật chuẩn độ ngược hay chuẩn độ thừa trừ 63
4.7.3. Kỹ thuật chuẩn độ thế 64
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP 66

CHƯƠNG V: PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ACID - BASE 68
5.1. NGUUYÊN TẮC CỦA PHƯƠNG PHÁP TRUNG HÒA 68
5.2. CHỈ THỊ TRONG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ACID BASE 69
5.2.1. Khái niệm 69
5.2.2. Khoảng pH chuyển màu của chỉ thị acid – base. 69
5.2.3. Chỉ số chuẩn độ pT của chất chỉ thị 71
5.2.4. Nguyên tắc chọn chỉ thị 72
5.3. CÁCH XÁC ĐỊNH ĐIỂM TƯƠNG ĐƯƠNG 73
5.4. NGUYÊN TẮC XÂY DỰNG ĐƯỜNG ĐỊNH PHÂN ACID- BASE 73
5.5. CÁC TRƯỜNG HỢP ĐỊNH PHÂN 74
5.5.1. Định phân dung dịch acid mạnh bằng base mạnh hay ngược lại 74
5.5.2. Sai số chuẩn độ 82
5.5.3. Định phân acid yếu bằng base mạnh hay ngược lại 83
5.5.4. Định phân base yếu bằng acid mạnh hay ngược lại 90

5.5.5. Định lượng một acid yếu bằng một base yếu hay ngược lại 94
5.5.6. Điều kiện định phân riêng biệt một acid (hay base) trong hỗn hợp hai acid (hay base) 94
5.5.7. Định phân một đa acid 95
5.5.8. Định lượng một đa base 99
5.5.9. Chuẩn độ hỗn hợp các đơn acid và đơn base 102
5.6. DUNG DỊCH ĐỆM 103
5.6.1. Thành phần của dung dịch đệm 104
5.6.2. Tính pH của dung dịch đệm – phương trình Henderson – Hasselbalch 104
5.6.3. Đệm năng 106
5.6.4. Các yếu tố ảnh hưởng tới giá trị pH của dung dịch đệm 107
5.6.5. Pha chế dung dịch đệm 107
5.7. ỨNG DỤNG CỦA PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ACID BASE 108
5.7.1. Điều chế dung dịch tiêu chuẩn các acid base 108
5.7.2. Xác định một số nguyên tố 109
5.7.3. Định lượng các hợp chất vô cơ 110
5.7.4. Định lượng các nhóm chức hữu cơ 111
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP 114

CHƯƠNG VI: PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC 118
6.1. ĐẠI CƯƠNG VỀ PHỨC CHẤT 118
6.1.1. Định nghĩa 118
6.1.2. Hằng số cân bằng tạo phức 119
6.2. PHỨC CHẤT CỦA KIM LOẠI VỚI COMPLEXON 121
6.2.1. Định nghĩa và cấu tạo của complexon 121
6.2.2. Phản ứng tạo phức của ion kim loại với EDTA 122
6.2.3. Độ bền vững của các complexonat – Hằng số tạo thành 122

6.2.4. Ảnh hưởng của pH đến cân bằng tạo phức. Hằng số cân bằng biểu kiến 123
6.2.5. Sự cạnh tranh của EDTA với phối tử tạo phức khác..... 128
6.3. ĐƯỜNG BIỂU DIỄN CHUẨN ĐỘ BẰNG EDTA..... 129
6.3.1. Dựng đường cong chuẩn độ 130
6.3.2. Đường cong chuẩn độ trong sự có mặt của ammonia..... 134
6.3.3. Chất chỉ thị cho chuẩn độ EDTA 136
6.4. CÁC KỸ THUẬT CHUẨN ĐỘ BẰNG DUNG DỊCH EDTA 139
6.4.1. Phương pháp chuẩn độ trực tiếp..... 139
6.4.2. Chuẩn độ ngược 140
6.4.3. Chuẩn độ thế..... 140
6.4.4. Chuẩn độ gián tiếp..... 141
6.5. CÁC CÁCH CHUẨN ĐỘ KHÁC..... 141
6.5.1. Chuẩn độ với chỉ thị acid – base 141
6.5.2. Chuẩn độ chỉ thị oxy hóa khử 141
6.6. ỨNG DỤNG CỦA CHUẨN ĐỘ COMPLEXON..... 141
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP 143

CHƯƠNG VII: PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA 145
7.1. ĐẶC ĐIỂM CHUNG CỦA PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA..... 145
7.2. ĐƯỜNG CHUẨN ĐỘ..... 147
7.2.1. Khảo sát sự biến đổi nồng độ Ag^+ và Cl^- trong quá trình định lượng. 147
7.2.2. Nhận xét 149
7.3. CHUẨN ĐỘ HỖN HỢP..... 151
7.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH ĐIỂM TƯƠNG ĐƯƠNG 152
7.4.1. Phương pháp Mohr..... 152
7.4.2. Phương pháp Volhard 154

7.4.3. Phương pháp Fajans 156
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP 159

CHƯƠNG VIII: CHUẨN ĐỘ OXY HÓA – KHỬ 161
8.1. KHÁI QUÁT VỀ PHẢN ỨNG OXY HÓA – KHỬ 161
8.1.1. Khái niệm phản ứng oxy hóa – khử 161
8.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ – phương trình Nernst 162
8.1.3. Ảnh hưởng của pH đến thế oxy hóa – khử 164
8.2. CHUẨN ĐỘ OXY HÓA – KHỬ 166
8.2.1. Nguyên tắc 166
8.2.2. Xác định thế tại điểm tương đương 168
8.3. ĐƯỜNG CHUẨN ĐỘ CỦA PHƯƠNG PHÁP OXY HÓA – KHỬ 170
8.3.1. Trường hợp khi số electron trao đổi trong các bán phản ứng oxy hóa và khử là bằng nhau 171
8.3.2. Trường hợp số electron trao đổi trong các bán phản ứng oxy hóa và khử là khác nhau 175
8.4. CHỈ THỊ SỬ DỤNG TRONG PHẢN ỨNG OXY HÓA – KHỬ 179
8.5. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ OXY HÓA – KHỬ 182
8.5.1. Phương pháp pemanganate 182
8.5.2. Phương pháp iod 185
8.5.3. Phương pháp dicromate 188

CHƯƠNG IX: XỬ LÝ SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM TRONG PHÂN TÍCH 194
9.1. MỘT SỐ ĐỊNH NGHĨA 194
9.1.1. Trung bình và trung vị 194
9.1.2. Độ chính xác (precision) 195
9.1.3. Độ đúng (acuracy) 196

9.1.4. Phân biệt độ chính xác và độ đúng.....197
9.2. CÁC LOẠI SAI SỐ.....197
9.2.1. Sai số hệ thống.....198
9.2.2. Sai số thô.....200
9.2.3. Sai số ngẫu nhiên.....200
9.3. ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ GAUSSIAN.....201
9.3.1. Hàm phân bố Gaussian.....201
9.3.2. Diện tích của đường Gaussian- xác suất tin cậy p.....203
9.4. CÁC ĐẠI LƯỢNG THỐNG KÊ ĐẶC TRƯNG CHO ĐỘ PHÂN TÁN.....204
9.5. QUY LUẬT LAN TRUYỀN SAI SỐ NGẪU NHIÊN.....207
9.6. XỬ LÝ THỐNG KÊ CÁC DỮ LIỆU THỰC NGHIỆM.....209
9.6.1. Loại bỏ dữ liệu ngoại lai.....210
9.6.2. Giới hạn tin cậy.....211
9.6.3. Xác định sai số hệ thống của phương pháp.....214
9.6.4. So sánh độ chính xác của hai kết quả thực nghiệm - Chuẩn F.....215
9.6.5. So sánh hai giá trị trung bình.....217
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP.....221

ĐÁP SỐ BÀI TẬP.....223
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....233
PHỤ LỤC.....234

CÁC CHỮ VIẾT TẮT

CSCN	Chữ số có nghĩa
CSBĐ	Chữ số bất định
DD	Dung dịch
HPT	Hóa phân tích
HTB	Hồ tinh bột
h	Nồng độ cân bằng của ion H^+ trong dung dịch
NĐ	Nồng độ
oh	Nồng độ cân bằng của ion OH^- trong dung dịch
PPPT	Phương pháp phân tích
PTĐL	Phân tích định lượng
TĐ	Tương đương

CHƯƠNG I
ĐẠI CƯƠNG VỀ HÓA PHÂN TÍCH

MỤC TIÊU

- ***Xác định được đối tượng, nhiệm vụ của hóa học phân tích***
- ***Nắm được nguyên tắc của phân tích định lượng***
- ***Giải thích được các bước thực hiện của quá trình phân tích***

1.1. ĐỐI TƯỢNG CỦA HÓA PHÂN TÍCH

Môn học nghiên cứu xây dựng, phát triển và ứng dụng các phương pháp cho phân tích hóa học được gọi là hóa học phân tích. Phân tích một chất về mặt hóa học là xác định trong chất đó có những thành phần nào (định tính), hàm lượng của mỗi thành phần (định lượng) và cấu trúc hóa học của nó, đó chính là nội dung của phân tích hóa học.

Phân tích định lượng thường được phân chia thành phân tích vô cơ và phân tích hữu cơ. Cả hai ngành đều có thể coi là cùng dựa trên cơ sở lý thuyết như nhau hay gần nhau. Tuy vậy, để tiến hành phân tích vô cơ, phải có những chuẩn bị trước hết về kiến thức vô cơ, đại cương. Để tiến hành phân tích hữu cơ, phải có những chuẩn bị trước về kiến thức hóa hữu cơ. Những nguyên lý chung về hóa học phân tích được minh họa tốt bằng các ví dụ vô cơ, vì vậy trong các giáo trình cơ sở về hóa phân tích định lượng thường lấy ví dụ về hóa vô cơ.

PTĐL cho phép xác định:

- Công thức phân tử.
- Hàm lượng hay nồng độ của chất cần xác định.
- Hàm lượng của tất cả hay một vài nguyên tố hoặc ion.
- Hàm lượng của tất cả hay một vài cấu tử chủ yếu trong hỗn hợp.
- Hàm lượng của cấu tử dạng vết hay vi tạp chất có trong các chất đặc biệt tinh khiết.
- Hàm lượng của các gốc, các nhóm chức.
- Thành phần từng pha của hệ dị thể…

1.2. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Căn cứ vào tính chất của mẫu vật nghiên cứu, vào loại tính chất của phản ứng, các hiện tượng, các dấu hiệu về đặc tính hóa lý và căn cứ vào

phương pháp tiến hành, khả năng máy móc và dụng cụ mà người ta phân chia phân tích định lượng thành nhiều loại, trong đó phổ biến nhất là cách phân loại dựa vào bản chất (hay đặc điểm) của phương pháp hoặc dựa vào hàm lượng của cấu tử trong mẫu phân tích.

1.2.1. Phân loại theo bản chất của phương pháp

Theo cách phân loại này có thể chia phương pháp phân tích định lượng thành hai nhóm lớn: các phương pháp hóa học, các phương pháp vật lý và hóa lý.

❖ *Phương pháp hóa học:*

Dựa chủ yếu trên việc áp dụng các phản ứng hóa học có liên quan đến cấu tử phân tích. Chẳng hạn, để xác định hàm lượng cấu tử M có trong chất phân tích, người ta cho nó tác dụng với một thuốc thử R, phản ứng xảy ra hoàn toàn theo quan hệ hợp thức $M + nR \rightleftharpoons MR_n$. Để xác định M có thể dùng dư thuốc thử R. Sau đó tách sản phẩm tạo thành thường ở dạng kết tủa ít tan. Dựa vào kết tủa thu được có thể tính được hàm lượng M trong chất phân tích. Phương pháp này dựa chủ yếu vào lượng cân sản phẩm nên thường được gọi là phương pháp phân tích khối lượng.

Để xác định M có thể cho một lượng chính xác thuốc thử R đủ tác dụng vừa hết với M. Thông thường người ta đo thể tích của dung dịch thuốc thử R có nồng độ chính xác đã biết và từ đó tính được lượng cấu tử cần xác định M. Phương pháp phân tích như vậy gọi là phương pháp phân tích thể tích.

Các phương pháp phân tích khối lượng và thể tích đã có từ lâu và là phương pháp phân tích cơ bản, được dùng đầu tiên trong phương pháp phân tích định lượng. Vì vậy, đôi khi người ta gọi phương pháp này là các phương pháp kinh điển.

Phương pháp này có ưu điểm đơn giản và dễ ứng dụng rộng rãi mọi nơi.

❖ *Phương pháp vật lý và hóa lý*

Đây là các phương pháp phân tích dựa vào mối quan hệ giữa thành phần hóa học và tính chất vật lý hoặc hóa lý của các chất.

Các phương pháp vật lý dựa trên việc đo một tính chất nào đó của đối tượng phân tích mà không cần phải sử dụng các phản ứng hóa học (ví dụ như độ khúc xạ, năng suất quay cực, sự hấp thụ, bứt xạ hoặc phát xạ của nguyên tử, phân tử, độ dẫn điện, điện thế…). Tính chất này là hàm của nồng độ hay của khối lượng cấu tử cần xác định. Ví dụ cường độ màu của dung dịch K_2CrO_4 tỷ lệ thuận với nồng độ của chất này trong

dung dịch kiềm. Vì vậy có thể đo độ hấp thụ ánh sáng của dung dịch này ở một bước sóng xác định để suy ra nồng độ của dung dịch K_2CrO_4. Phương pháp vật lý có một số ưu điểm so với phương pháp hóa học như có thể tách được các nguyên tố khó bị tách bởi phương pháp hóa học, dễ áp dụng cho các quá trình tự động hóa.

Phương pháp hóa lý là phương pháp phân tích dựa trên sự kết hợp giữa phương pháp hóa học và phương pháp vật lý, có nghĩa là phải sử dụng phản ứng hóa học để chuyển cấu tử phân tích thành dạng có tính chất vật lý thích hợp để có thể đo được. Chẳng hạn, để định lượng Mn tồn tại ở dạng Mn^{2+}, phải tiến hành oxy hóa ion này thành MnO_4^- có màu tím đặc trưng. Bằng cách đo độ hấp thụ của MnO_4^- có thể suy ra nồng độ ion Mn^{2+}.

Mặc dù xuất hiện khá lâu sau các phương pháp phân tích hóa học, các phương pháp phân tích hóa lý lại được phát triển và hiện đại hóa rất nhanh, được sử dụng ngày càng rộng rãi trong các phòng thí nghiệm nghiên cứu khoa học và trong cả các phòng thí nghiệm nhà máy, xí nghiệp. Nguyên tắc chung của phương pháp này là dùng biện pháp thích hợp tác động lên đối tượng nghiên cứu và ghi nhận sự thay đổi tham số hóa lý của đối tượng nghiên cứu sau khi được tác động. Để quan sát và ghi nhận các tham số hóa lý của đối tượng nghiên cứu đòi hỏi phải sử dụng các công cụ và thiết bị khá tinh vi, phức tạp. Vì lý do này, các phương pháp vật lý và hóa lý thường được gọi là các phương pháp phân tích công cụ.

Ưu điểm của phương pháp này là nhanh, độ chính xác cao, lượng mẫu sử dụng ít, được dùng trong các phép phân tích lượng vết.

1.2.2. Phân loại theo lượng mẫu phân tích hay kỹ thuật phân tích

Tùy theo lượng mẫu thử cần thiết để thực hiện phân tích theo một quy trình nào đó, người ta phân biệt:

- Phân tích thô (*macro*): lượng mẫu thử từ 0,1g trở lên.
- Phân tích bán vi lượng (*semimicro*): lượng mẫu thử từ 10^{-2} đến 10^{-1}g.
- Phân tích vi lượng (*micro*): lượng mẫu thử từ 10^{-3} đến 10^{-2}g.
- Phân tích dưới vi lượng (*submicro*): lượng mẫu thử từ 10^{-4} đến 10^{-3}g.
- Phân tích siêu vi lượng (*ultramicro*): lượng mẫu thử dưới 0,1mg.

Phân tích bán vi lượng ngày càng phát triển vì dùng ít mẫu, kỹ thuật tương đối đơn giản, có thể dùng trong phòng thí nghiệm hay nơi

sản xuất. Phân tích vi lượng và siêu vi lượng đòi hỏi những điều kiện nghiêm ngặt hơn.

Trong một mẫu thử, nếu một thành phần có lượng 1% trở lên được gọi là thành phần chính, 0,01 – 1% là thành phần thứ yếu, < 0,01% là thành phần vết.

Do sự phát triển của các thiết bị công nghệ cao nên giới hạn định lượng có thể đạt được thấp hơn nhiều 0,01%. Phân tích ở mức ppm (cỡ $\mu g = 10^{-6}g$) là phân tích vết (*trace analysis*), ở mức ppb (cỡ $ng = 10^{-9}g$) là phân tích siêu vết (*ultratrace analysis*).

1.3. CÁC BƯỚC THỰC HIỆN CỦA MỘT QUY TRÌNH PHÂN TÍCH

1.3.1. Xác định đối tượng - Mẫu thử

Đầu tiên phải xác định rõ mục tiêu (cần những thông tin gì) và yêu cầu phân tích (định tính hay định lượng). Mẫu phân tích có thể là các nguyên liệu, nhiên liệu, bán thành phẩm hoặc thành phẩm, có thể đóng gói hoặc không đóng gói. Thu thập thông tin về mẫu thử: bản chất, nguồn gốc, cách lấy mẫu, tình trạng mẫu và bảo quản mẫu.

1.3.2. Lựa chọn phương pháp

Phương pháp thích hợp là phương pháp có độ nhạy, độ chọn lọc, tốc độ phân tích cao và cho kết quả gần với kết quả thực. Lựa chọn phương pháp phân tích dựa trên những thông tin có trước như: cỡ mẫu phân tích, phương tiện phân tích, yêu cầu phân tích,… Kết quả phân tích phụ thuộc nhiều vào sự lựa chọn phương pháp.

1.3.3. Lấy mẫu thử và bảo quản mẫu

Đây là bước quan trọng nhất trong cả quy trình phân tích tuy nhiên ytz thường bị xem nhẹ. Nó được coi là khâu gây sai số nhiều nhất, ảnh hưởng lớn nhất đến độ tin cậy của kết quả.

Khi xây dựng chương trình lấy mẫu cần lưu ý:

- Mục tiêu của phân tích mẫu.
- Tính chất của quần thể mẫu: trạng thái vật lý (lỏng, rắn, khí) ở dạng đồng thể hay dị thể.
- Số mẫu cần lấy và tần suất lấy mẫu.

Có thể phân thành 4 cách lấy mẫu chính:

- Mẫu đại diện: đây là cách lấy mẫu đại diện cho quần thể.

- Mẫu chọn lọc: Lấy mẫu cho một mục tiêu xác định, chẳng hạn lấy mẫu ở lô nghi ngờ không đạt chất lượng.
- Mẫu ngẫu nhiên: Lấy ngẫu nhiên để đánh giá thống kê số liệu, có thể lấy ngẫu nhiên đơn, ngẫu nhiên nhiều tầng, ngẫu nhiên hệ thống.
- Mẫu tổ hợp: mẫu bao gồm nhiều phần lấy ở cùng một thời điểm từ quần thể sao cho đại diện được tính chất của quần thể đó.

❖ Bảo quản mẫu

Mẫu phân tích sau khi lấy cần được bảo quản trong điều kiện thích hợp (bao bì, nhiệt độ, độ ẩm,…) nhằm mục tiêu đảm bảo độ ổn định của nó.

1.3.4. Xử lý mẫu thử - Tiến hành đo các chất phân tích

Trước khi phân tích, mẫu thử cần được xử lý bằng các quá trình vật lý, hóa học thích hợp như:

- Sấy khô, nghiền nhỏ, nung chảy hoặc hòa tan trong dung môi thích hợp (dung dịch acid, base, dung môi hữu cơ).

- Loại tạp chất trở ngại hoặc tách lấy chất cần phân tích thông qua thẩm tích, chiết bằng dung môi hữu cơ, chiết pha rắn,…

- Thực hiện các phản ứng hóa học để chuyển chất phân tích thành dẫn chất có thể phát hiện được, đo lường được.

Sau khi mẫu được xử lý, sử dụng những dụng cụ, điều kiện thực nghiệm, máy móc thích hợp, hiệu chuẩn thiết bị để đo các chất cần phân tích.

Công việc phân tích có thể lặp lại nhiều lần để có đủ thông tin đảm bảo độ tin cậy của kết quả.

1.3.5. Tính toán – xử lý kết quả phân tích

Các dữ liệu thu được, được xử lý theo toán thống kê để đánh giá độ tin cậy của kết quả thu được. Các bước trên liên quan mật thiết với nhau và ảnh hưởng lẫn nhau. Trong thực tế, tùy theo từng trường hợp cụ thể, các bước tiến hành trên được đơn giản hóa hoặc bỏ qua một số bước, hoặc thực hiện đúng các bước trên.

1.4. CHỮ SỐ CÓ NGHĨA VÀ LÀM TRÒN SỐ

Một dữ liệu phân tích thu được từ *đo lường trực tiếp* hoặc *tính toán gián tiếp* đều phải ghi bằng các chữ số có nghĩa (CSCN). Để ghi đúng CSCN, cần thiết phải nắm vững về quy tắc CSCN. Quy tắc CSCN đưa ra

một số quy ước về ghi chép và làm tròn các số liệu trong đo lường mà mọi nhà nghiên cứu thực nghiệm cần phải tuân thủ.

1.4.1. Chữ số có nghĩa trong số đo trực tiếp

Chữ số có nghĩa bao gồm các chữ số tin cậy cùng với một chữ số không tin cậy (chữ số bất định, CSBĐ).

- Chữ số có nghĩa không tin cậy: là chữ số đứng sau cùng về bên phải của số đo. Chỉ có duy nhất một CSCN không tin cậy trong mỗi số đo.

- Chữ số có nghĩa tin cậy: là tất cả các chữ số đứng trước CSCN không tin cậy và tận cùng về bên trái bằng một chữ số khác chữ số 0.

Một số đo có thể có một hay nhiều CSCN tin cậy. Càng nhiều CSCN thì phép đo càng chính xác.

Về nguyên tắc, số liệu phải được ghi sao cho chỉ một số cuối cùng là còn nghi ngờ, mọi chữ số còn lại là chắc chắn. Như vậy dữ liệu phân tích phải được trình bày sao cho phản ánh được độ tin cậy của phép đo.

Một số đo **trực tiếp** có thể có nhiều CSCN tin cậy (chữ số chắc chắn) nhưng duy nhất chỉ có một CSCN không tin cậy (chữ số nghi ngờ) đứng ở sau cùng kể từ trái sang phải. CSCN phản ảnh mức độ chính xác của dụng cụ đo lường.

Ví dụ 1.1

Số **6,2345:** có năm chữ số có nghĩa, có bốn chữ số tin cậy (6, 2, 3, 4) và có một chữ số bất định (5).

Đối với kết quả đo trực tiếp, dựa vào thông số kỹ thuật của thiết bị đo để ghi chữ số tin cậy và chữ số bất định.

Khi đọc thể tích trên thang đo ghi trên burette được chia độ đến 0,1ml, thì kết quả phải được ghi đến chữ số chỉ phần trăm ml vì phần mười ml là số chắc chắn (tin cậy), còn phần trăm ml là số ghi ngờ (bất định).

Ví dụ: Đọc thể tích trên burette, ghi được số đo là 23,45 ml. Số này có tất cả bốn CSCN, phân loại như sau:

5 là CSCN không tin cậy.

2, 3, 4 là các chữ số có nghĩa tin cậy.

Sở dĩ gọi các chữ số 2, 3, 4 là CSCN tin cậy là vì trên burette có chia độ chính xác đến 0,1 ml thì ai cũng đọc thấy rõ chữ số này. Chữ số 5

thuộc loại CSCN không tin cậy vì mực chất lỏng nằm khoảng giữa hai vạch chia, nhiều người đọc phải ước lượng bằng mắt và do đó có sự chênh lệch, có khi đọc thành 23,44 ml hoặc 23,46 ml.

❖ ***Quy tắc xác định chữ số có nghĩa***

- *Quy tắc 1:* Tất cả các chữ số khác không đều là CSCN

Ví dụ 1.2

1,23 : có 3 CSCN

0,987 : có 3 CSCN

0,00245 : có 3 CSCN

45 : có 2 CSCN

- *Quy tắc 2:* Đối với số "0":

- Số "0" không là số có nghĩa khi nó đứng trước số khác không.
- Số "0" là số có nghĩa khi chữ số 0 đứng giữa hoặc đứng sau các chữ số khác không.

Ví dụ 1.3

1**0**6 : có 3 CSCN

0,1**0**6 : có 3 CSCN

0,01**0**6 : có 3 CSCN

0,1**06****0** : có 4 CSCN

Ví dụ 1.4

V = 28,75 ml : có 4 CSCN, "5" là CSBĐ

m = 0,0020 g : có 2 CSCN, "0" là CSBĐ

m = 4,06 g : có 3 CSCN, "6" là CSBĐ

d = 0,15 cm : có 2 CSCN, "5" là CSBĐ.

-*Quy tắc 3:* Đối với dạng số lũy thừa thập phân, chữ số ở phần nguyên là CSCN, bậc lũy thừa không là CSCN.

Ví dụ 1.5

$0{,}000840 = 8{,}40.10^{-4}$ có 3 CSCN (cách biểu diễn ký hiệu khoa học)

$2{,}4\ g = 2{,}4.10^{3}\ mg$ có 2 CSCN (bảo toàn CSCN khi chuyển đổi đơn vị)

1.4.2. Chữ số có nghĩa trong số đo gián tiếp

Như đã định nghĩa, số đo gián tiếp là số đo tính được từ các số đo trực tiếp thông qua một hoặc vài biểu thức toán học nào đó. Sai số của số đo trực tiếp có ảnh hưởng đến kết quả của số đo gián tiếp, nên số đo gián tiếp cũng phải được ghi chép theo nguyên tắc của CSCN.

- Đối với phép cộng trừ: chỉ giữ lại ở kết quả cuối cùng số thập phân bằng đúng số thập phân của số hạng có số thập phân ít nhất.

Ví dụ 1.6

$$\begin{array}{r} 1345{,}\mathbf{1} \\ +\ 1{,}12 \\ \hline 1346{,}22 \end{array}$$ làm tròn thành $1346{,}\mathbf{2}$

$$\begin{array}{rl} 18{,}998\ 4032 & \text{(F)} \\ +\ 18{,}998\ 4032 & \text{(F)} \\ +\ 83{,}798 & \text{(Kr)} \\ \hline 121{,}794\ 8064 & \text{làm tròn thành } 121{,}\mathbf{79}4 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 7{,}26.10^{14} \\ -\ 6{,}69.10^{14} \\ \hline 0{,}57.10^{14} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} 1{,}632.10^{5} & & 1{,}632.10^{5} \\ +\ 4{,}107.10^{3} & \rightarrow & +\ 0{,}04107.10^{5} \\ +\ 0{,}984.10^{6} & & +\ 9{,}\mathbf{84}.10^{5} \\ \hline & & \mathbf{11{,}51}.10^{5} \end{array}$$

- Đối với phép nhân và chia: cần giữ lại ở kết quả cuối cùng số CSCN bằng đúng số chữ số có nghĩa của thừa số có số CSCN ít nhất

Ví dụ 1.7

$$\begin{array}{r} 3{,}26.10^{-5} \\ \times\ 1{,}78 \\ \hline 5{,}80.10^{-5} \end{array} \qquad \begin{array}{r} 4{,}3179.10^{12} \\ \times\ \mathbf{3{,}6}\ .10^{-19} \\ \hline \mathbf{1{,}6}\ .10^{-6} \end{array} \qquad \begin{array}{r} \mathbf{34{,}60} \\ \div 2{,}46287 \\ \hline \mathbf{14{,}05} \end{array}$$

- Đối với phép lũy thừa hoặc căn số: Khi nâng lên lũy thừa hoặc lấy căn số, trong đó số phải nâng lên luỹ thừa hoặc con số ở dưới căn số

có bao nhiêu CSCN thì ta cũng giữ nguyên bấy nhiêu CSCN trong kết quả. Ví dụ: $0,25^2 = 0,0626 \approx 0,062$.

- Đối với phép logarit: Khi lấy logarit của một số, số chữ số bên phải dấu thập phân phải bằng số chữ số có nghĩa ở số ban đầu.

$\text{Log}(5,403 \times 10^{-8}) = -7,2674$

4 số có nghĩa 4 số sau dấu phẩy

Ví dụ 1.8

- log **4,9**.10^{-6} → pH = 5,**31** Log **3,39**.10^{-5} = - 4,**470**

Ngược lại, khi chuyển từ logarit sang số tự nhiên, kết quả sẽ có số chữ số có nghĩa bằng số chữ số sau dấu thập phân.

Ví dụ 1.9

Antilog (-3,**42**) = $10^{-3,\mathbf{42}}$ = **3,8**.10^{-4}

Log 0,00**1237** = -2,**9076** antilog 4,**37** = **2,3**,10^4

Log **1237** = 3,**0924** $10^{\mathbf{4,37}}$ = **2,3**,10^4

Log **3,2** = 0,**51** $10^{\mathbf{-2,600}}$ = **2,51**,10^{-3}

$10^{6,\mathbf{142}} = \mathbf{1,39} \times 10^6$

3 số sau dấu phẩy 3 số có nghĩa

- Đối với kết quả phải tính toán qua nhiều bước: Các bước trung gian không tính CSCN mà chỉ làm tròn số CSCN cần thiết ở kết quả cuối cùng.

Ví dụ 1.10

$6,78 \times 5,903 \times (5,489 - 5,01)$

$= 6,78 \times 5,903 \times 0,479$

$= 19,1707$

$= 19$

$$\frac{1,002 - 0,999}{3,754} = \frac{0,003}{3,754}$$
$$= 7,99.10^{-4}$$
$$= 8.10^{-4}$$

- Bảo toàn lượng CSCN khi đổi đơn vị: Khi muốn chuyển đổi đơn vị đo lường để thuận lợi cho việc tính toán kết quả đo cuối cùng, số

lượng chữ số có nghĩa của số đo phải được giữ nguyên bằng cách dùng dấu khoa học.

Ví dụ: Chuyển 0,28g ra đơn vị mg, số 0,28g có 2 CSCN nên không chuyển thành 280mg (3 CSCN) mà phải là $2,8.10^{2}$mg.

1.4.3. Cách làm tròn số

Khi làm tròn tới số thập phân i thì chỉ xét số thập phân liền sau là (i+1) theo nguyên tắc như sau:

- Chữ số 1 – 4: bỏ đi
- Chữ số 6 – 9: bỏ đi và thêm 1 vào chữ số đứng trước nó
- Chữ số 5: Nếu sau số 5 không có chữ số nào khác không thì làm tròn thành số chẵn gần nhất. Nếu sau số 5 có bất kể số khác không nào thì bỏ số 5 và thêm vào chữ số đứng trước nó một đơn vị.

Ví dụ 1.11

62,24 làm tròn thành 62,2	62,26 làm tròn thành 62,3
62,350 làm tròn thành 62,4	62,250 làm tròn thành 62,2
62,351 làm tròn thành 62,4	62,2501 làm tròn thành 62,3

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1.1. Cho biết đối tượng của hóa phân tích.

1.2. Phân biệt phân tích định tính và phân tích định lượng.

1.3. Trình bày các bước thực hiện của một quy trình phân tích.

1.4. Có bao nhiêu chữ số có nghĩa trong các số sau đây: 2,7010; 0,04720; 1,50; 1,105; 0,007

1.5. Làm tròn các số sau đây:

a. 3,2187 tới 4 CSCN

b. 3,2474 tới 4 CSCN

c. 0,1355 tới 3 CSCN

d. 2,065 tới 2 CSCN

e. 2,005 tới 3 CSCN

1.6. Tính toán và làm tròn kết quả

a. $1{,}10 \times 0{,}5120 \times 4{,}0015 : 3{,}4555$

b. $0{,}355 + 105{,}1 - 100{,}5820$

c. $4{,}562 \times 3{,}99870 : (452{,}6755 - 452{,}33)$

d. $(14{,}84 \times 0{,}55) - 8{,}02$

1.7. Tính toán và làm tròn kết quả

a. $1{,}021 + 2{,}69$

b. $12{,}3 - 1{,}63$

c. $4{,}31 \times 9{,}2$

d. $0{,}0602 \div (2{,}113.10^{4})$

e. $\log(4{,}218.10^{12})$

f. $\text{anti}\log(-3{,}22)$

g. $10^{2{,}384}$

CHƯƠNG II
NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH

MỤC TIÊU

- ***Trình bày được các cách biểu thị nồng độ dung dịch thường dùng trong phân tích định lượng.***
- ***Tính được đương lượng của một chất trong phản ứng hóa học.***
- ***Giải được các bài toán về nồng độ dung dịch dựa trên định nghĩa các loại nồng độ đó.***

2.1. ĐỊNH NGHĨA DUNG DỊCH

Dung dịch là hệ một pha nhiều cấu tử mà thành phần của dung dịch có thể biến đổi trong một giới hạn nhất định. Dung dịch là một hệ phân tán, trong đó pha phân tán (chất tan) dạng rắn (R), lỏng (L), khí (K) và môi trường phân tán (dung môi) cũng có thể ở dạng R, L, K.

Một số cách phân loại dung dịch thường gặp như sau: (1) dựa theo trạng thái pha của dung môi hoặc (2) dựa theo trạng thái tập hợp của chất tan và dung môi. Đối với (1), dung dịch bao gồm ba loại là dung dịch lỏng (nước biển, rượu trong nước, nước ngọt có gas), dung dịch rắn (hợp kim) và dung dịch khí (không khí). Đối với (2), dung dịch bao gồm dung dịch K/K (không khí), dung dịch K/L (nước ngọt có gas, bia), L/L (rượu trong nước), R/L (nước biển, đường trong nước), R/R như hợp kim đồng-kẽm. Trong hóa phân tích, hai loại dung dịch thường gặp phổ biến nhất là dung dịch R/L hoặc L/L.

Nồng độ là một đại lượng chỉ hàm lượng của một cấu tử (phân tử hay ion) trong dung dịch. Nồng độ của dung dịch biểu diễn lượng chất tan có trong một đơn vị khối lượng hay một đơn vị thể tích của dung dịch hay dung môi.

2.2. CÁC CÁCH BIỂU DIỄN NỒNG ĐỘ

Nồng độ của dung dịch thường được biểu diễn qua các đại lượng:

m: Khối lượng chất tan (có khối lượng mol M), g

q: khối lượng dung môi, g

n: số mol, mol

V_x : thể tích chất tan, ml

V: thể tích dung dịch nhận được khi hòa tan m gam chất tan hay V_x ml chất tan vào q gam dung môi, ml

d: khối lượng riêng của dung dịch tạo bởi m gam chất tan vào q gam dung môi, g/ml

Trong phân tích, người ta thường dùng các loại nồng độ sau đây:

2.2.1. Nồng độ mol

Nồng độ mol hay còn gọi nồng độ phân tử, ký hiệu C_M, biểu diễn số mol chất tan có trong 1 lít dung dịch, đơn vị là mol/L (ký hiệu là M).

$$C_M = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V} \text{ (nếu V là lít)} \quad (2.1)$$

$$C_M = \frac{n}{V} \times 1000 = \frac{m}{M \times V} \times 1000 \text{ (nếu V là mililít)} \quad (2.2)$$

Ghi chú:

Nồng độ mol cũng được biểu diễn bởi số milimol chất tan có trong 1 mililít dung dịch.

Số milimol = $\frac{m\,(mg)}{M\,(\frac{g}{mol})}$

1 milimol = 10^{-3} mol

Milimol (mmol) có số trị bằng khối lượng mol và được biểu diễn bằng miligam (mg). Ví dụ: 1 milimol Na_2CO_3 = 105,99 mg.

Ví dụ 2.1

Mô tả cách chuẩn bị 2,00 lít dung dịch $BaCl_2$ 0,108 M từ $BaCl_2.2H_2O$ (244,3 g/mol)

Giải

Để xác định lượng chất tan cần phải lấy để hòa tan và pha loãng thành 2,00 lít dung dịch, cần chú rằng 1 mol $BaCl_2.2H_2O$ cho tương ứng 1 mol $BaCl_2$. Vì vậy, để điều chế dung dịch này chúng ta cần:

số mol $BaCl_2.2H_2O$ = 2,00 × 0,108 = 0,216 mol

Khối lượng $BaCl_2.2H_2O$ cần lấy là: 0,216 mol × 244,3 g/mol = 52,8 g.

Hòa tan 52,8 g $BaCl_2.2H_2O$ và thêm nước để được 2,00 lít.

2.2.2. Nồng độ phần trăm

Có 3 cách biểu diễn nồng độ phần trăm:

Phần trăm khối lượng (w/w): biểu diễn số gam chất tan có trong 100g DD.

$$C\%(w/w) = \frac{m}{m+q} \times 100\% \quad (2.3)$$

Phần trăm thể tích (v/v): Biểu thị số ml chất tan có trong 100ml DD.

$$C\%(v/v) = \frac{V_x}{V} \times 100\% \quad (2.4)$$

Phần trăm khối lượng / thể tích (w/v): biểu diễn số gam chất tan có trong 100 ml DD.

$$C\%(w/v) = \frac{m}{V} \times 100\% \quad (2.5)$$

2.2.3. Nồng độ phần triệu và nồng độ phần tỷ

Khi dung dịch quá loãng, nồng độ còn được thể hiện dưới dạng nồng độ phần triệu và nồng độ phần tỷ.

❖ Nồng độ phần triệu, ký hiệu: ppm (part per million)

Biểu thị khối lượng chất tan chứa trong 10^6 gam dung dịch hay hỗn hợp.

$$C_{ppm} = \frac{m}{m+q} \times 10^6 \quad (2.6)$$

❖ Nồng độ phần tỷ, ký hiệu là: ppb (part per billion)

Biểu thị số gam chất tan có trong 10^9 gam của dung dịch hay hỗn hợp.

$$C_{ppb} = \frac{m}{m+q} \times 10^9 \quad (2.7)$$

Đối với dung dịch loãng, khối lượng riêng của dung dịch xấp xỉ bằng 1,00 g/ml, nên 1 ppm = 1,00 mg/l và 1 ppb = 1,00 µg/l. Hay:

$$C_{ppm} = \frac{m\ (mg)}{V\ (l)} = \frac{m\ (\mu g)}{V\ (ml)} \quad (2.8)$$

$$C_{ppb} = \frac{m\ (\mu g)}{V\ (l)} = \frac{m\ (ng)}{V\ (ml)} \quad (2.9)$$

2.2.4. Nồng độ đương lượng

Cách biểu thị nồng độ này dựa trên khái niệm khối lượng đương lượng (đương lượng gam) của một chất.

2.2.4.1. Đương lượng gam

Đương lượng gam, ký hiệu E, không như khối lượng mol, trị số đương lượng gam của một chất không phải là hằng số mà thay đổi tùy theo phản ứng mà nó tham gia. Mối quan hệ giữa khối lượng đương lượng và khối lượng mol cho ở công thức (2.10).

$$E_X = \frac{M_X}{z} \qquad (2.10)$$

Trong đó: E_X (g/eq) là khối lượng đương lượng (đương lượng gam) của chất X, M_X (g/mol) là khối lượng mol của chất X, z là số đơn vị đương lượng, thay đổi theo từng phản ứng mà chất X tham gia.

Trong phản ứng trung hòa, z là số proton (H^+) mà một phân tử acid cho hay base nhận. Trong phản ứng phản ứng oxy hóa khử, z là số điện tử mà chất oxy hóa nhận hoặc chất khử nhường. Trong phản ứng tạo kết tủa, z là số điện tích của cation và anion. Trong phản ứng tạo phức, – z là số cặp e mà ion kim loại có thể nhận hay phối tử cho.

Chính vì vậy mà khối lượng đương lượng của một chất sẽ không bao giờ tính toán được nếu không biết phản ứng hóa học mà nó trực tiếp hoặc gián tiếp tham gia.

Ví dụ:

➢ *Đương lượng gam trong phản ứng trung hòa:*

$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

$E_{HCl} = \frac{M_{HCl}}{1}$ $E_{NaOH} = \frac{M_{NaOH}}{1}$

$2HCl + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$

$E_{HCl} = \frac{M_{HCl}}{1}$ $E_{Ba(OH)_2} = \frac{M_{Ba(OH)_2}}{2}$

$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$ (1)

$H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$ (2)

$H_3PO_4 + 3NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$ (3)

Đương lượng gam của NaOH trong các phản ứng (1), (2) và (3) là:

$$E_{NaOH} = \frac{M_{NaOH}}{1}$$

Đương lượng gam của H_3PO_4 trong các phản ứng (1), (2) và (3) lần lượt là:

Ở phản ứng (1): $E_{H_3PO_4} = \frac{M_{H_3PO_4}}{1}$

Ở phản ứng (2): $E_{H_3PO_4} = \frac{M_{H_3PO_4}}{2}$

Ở phản ứng (3): $E_{H_3PO_4} = \frac{M_{H_3PO_4}}{3}$

➢ *Đương lượng gam trong phản ứng oxy hóa khử:*

Chỉ cần viết nửa phản ứng tham gia vào quá trình oxy hóa – khử đó để xác định số electron cho hoặc nhận.

Xét phản ứng oxy hóa ion oxalat bằng ion permanganate.

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$\begin{cases} MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O & E_{MnO_4^-} = \frac{M_{MnO_4^-}}{5} \\ C_2O_4^{2-} - 2e \rightarrow 2CO_2 & E_{C_2O_4^{2-}} = \frac{M_{C_2O_4^{2-}}}{2} \end{cases}$$

Phản ứng oxy hóa giữa $Cr_2O_7^{2-}$ và I^-

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$\begin{cases} Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow Cr^{3+} + 7H_2O & E_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{M_{Cr_2O_7^{2-}}}{6} \\ 2I^- - 2e \rightarrow I_2 & E_{I^-} = \frac{M_{I^-}}{1} \end{cases}$$

➢ *Đương lượng gam trong phản ứng tạo kết tủa và phức chất:*

$$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2$$

$$E_{Pb^{2+}} = \frac{M_{Pb^{2+}}}{2} \qquad E_{I^-} = \frac{M_{I^-}}{1}$$

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$$

$$E_{Ag^+} = \frac{M_{Ag^+}}{2} \qquad E_{NH_3} = \frac{M_{NH_3}}{1}$$

Như vậy, đương lượng gam phụ thuộc vào phản ứng nên nồng độ đương lượng của một chất cũng thay đổi theo phản ứng. Do đó trong thực tế khi biểu diễn nồng độ các chất thì người ta thường dùng nồng độ mol và chỉ khi tính toán kết quả phân tích người ta mới chuyển sang nồng độ đương lượng để đơn giản trong tính toán.

2.2.4.2. Nồng độ đương lượng

Nồng độ đương lượng (hay độ nguyên chuẩn) của một dung dịch là số đương lượng gam của chất đó hòa tan trong 1 lít dung dịch hoặc số mili đương lượng gam của chất đó có trong một 1 ml dung dịch, ký hiệu C_N hoặc N.

Ví dụ: dung dịch HCl 0,20 N nghĩa là trong 1 lít dung dịch có 0,20 eq HCl hay trong 1 mililít dung dịch có chứa 0,20 meq HCl.

Vì vậy, đối với một dung dịch A nồng độ đương lượng ($N_{(A)}$) được biểu diễn bởi các phương trình:

$$N_A = \frac{\text{eq}_A}{\text{V (L)}} \quad (2.11)$$

$$N_A = \frac{\text{meq}_A}{\text{V (ml)}} \quad (2.12)$$

$$N_A = \frac{\text{eq}_A}{\text{V (ml)}} \times 1000 \quad (2.13)$$

Trong đó:

eq_A: Số đương lượng gam của chất A

$$\text{eq}_A = \frac{\text{m}_A\text{ (g)}}{\text{E}_A\text{ (g/eq)}} \quad (2.14)$$

meq_A: Số mili đương lượng gam của chất A

$$\text{meq}_A = \frac{\text{m}_A\text{ (g)}}{\text{mE}_A\text{ (g/meq)}} \quad (2.15)$$

mE_A là mili đương lượng gam của chất A.

V: Thể tích dung dịch

Từ phương trình (2.11) và (2.12) có thể suy ra:

$$\text{eq}_A = \text{V (l)} \times \text{N}_A\text{ (eq/l)} \quad (2.16)$$

Hoặc $\text{meq}_A = \text{V (ml)} \times \text{N}_A\text{ (meq/ml)}$ (2.17)

Kết hợp phương trình (2.11) và (2.14) ta được:

$$N_A = \frac{\text{m}_A\text{ (g)}}{\text{E}_A\left(\frac{\text{g}}{\text{eq}}\right) \times \text{V (l)}} \quad (2.18)$$

Kết hợp phương trình (2.12) và (2.15) ta được:

$$N_A = \frac{\text{m}_A\text{ (g)}}{\text{mE}_A\left(\frac{\text{g}}{\text{meq}}\right) \times \text{V (l)}} \quad (2.19)$$

Ví dụ 2.2

Mô tả cách chuẩn bị 5,000 lít dung dịch Na_2CO_3 (106,00 g/mol) 0,1000 N từ Na_2CO_3 rắn, dung dịch Na_2CO_3 được sử dụng cho phản ứng chuẩn độ sau:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Giải

Áp dụng (2.16) ta có:

Số đương lượng gam của Na_2CO_3 $= V\ (l) \times N_A\ (eq/l)$

$= 5{,}000\ (l) \times 0{,}1000\ (eq/l)$

$= 0{,}5000\ eq\ Na_2CO_3$

Áp dụng (2.14) ta có:

Khối lượng của Na_2CO_3 = $eq(Na_2CO_3) \times E_{Na_2CO_3}$

$= 0{,}5000\ eq\ Na_2CO_3 \times \frac{106{,}00\ g\ Na_2CO_3}{2\ eq\ Na_2CO_3}$

$= 26{,}50\ g$

(Vì trong phản ứng chuẩn độ, CO_3^{2-} đã trao đổi 2 proton H^+ nên $E_{Na_2CO_3} = \frac{M_{Na_2CO_3}}{2}$)

Vậy, hòa tan 26,50 g Na_2CO_3 và thêm nước đến 5,000 lít.

Quan hệ giữa nồng độ mol và nồng độ đương lượng được thể hiện qua phương trình (2.18).

$$C_M = \frac{N}{z} \qquad (2.20)$$

Hiện nay cách biểu thị nồng độ đương lượng được dùng ngày một ít dần. Trong một số sách giáo khoa thường không đề cập đến hoặc giới thiệu trong phần phụ lục.

2.2.4.3. Định luật đương lượng

Trong một phản ứng hóa học, tổng số đương lượng gam của các chất phản ứng phải bằng nhau.

Hoặc: các chất tác dụng với nhau bằng những số đương lượng gam bằng nhau.

Tổng quát: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Số đương lượng gam A = số đương lượng gam B = số đương lượng gam C = số đương lượng gam D.

Viết tắt: $eq_A = eq_B = eq_C = eq_D$

Hay $N_A.V_A = N_B.V_B$

Ví dụ 2.3

Để chuẩn độ 20,00 ml dung dịch HCl phải dùng hết 30,00 ml dung dịch KOH 0,0150M. Tính nồng độ mol của dung dịch HCl.

Giải

Phương trình phản ứng chuẩn độ

$$HCl + KOH \rightarrow KCl + H_2O$$

Theo quy tắc đương lượng: $eq_{HCl} = eq_{NaOH}$

$$20,00 \times C_{N(HCl)} = 30,00 \times N_{NaOH}$$

Vì trong phản ứng trên, điện tích tác dụng của KOH bằng 1 nên E = M tức là $N = C_M$

Nên: $N_{HCl} = (30,00 \times 0,0150) / 20,00 = 0,0225N$

Và $C_M = 0,0225M$.

Ví dụ 2.4

Hòa tan 2,650 g Na_2CO_3(106,00 g/mol) thành 1 lít dung dịch. Lấy chính xác 20,00 ml dung dịch trên đem chuẩn độ bằng dung dịch HCl thì thấy hết 10,00 ml dung dịch HCl. Tính nồng độ mol của dung dịch HCl (biết sản phẩm phản ứng tạo muối trung hòa).

Giải

Phản ứng chuẩn độ:

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

Đương lượng gam của Na_2CO_3:

$$E_{Na_2CO_3} = M / 2 = 106,0 /2 = 53,00 \text{ (g/eq)}$$

$$E_{Na_2CO_3} \text{ (trong 20 ml)} = E_{HCl}$$

Hay $\frac{(2,650 \times 20,00)}{(53,00 \times 1000)} = \frac{(10,00 \times C_N(HCl)}{1000}$

Suy ra: $N_{HCl} = 0,1000$ N và $C_M = 0,1000$ M

2.2.5. Độ chuẩn (titre)

Độ chuẩn, ký hiệu T, giúp cho việc xác định nhanh nồng độ chất phân tích khi phân tích hàng loạt mẫu.

Độ chuẩn được chia thành hai loại:

a. Độ chuẩn chung: còn gọi là độ chuẩn theo chất chuẩn, ký hiệu T.

Định nghĩa: là số gam chất tan chứa trong một ml dung dịch

$$T = \frac{m}{V} \quad (2.21)$$

m: khối lượng chất tan, g

V: thể tích dung dịch, ml

Ví dụ 2.5

T_{NaOH} = 0,01790. Điều này có nghĩa là gì?

Giải

Cứ 1ml dung dịch NaOH chứa 0,01790 g NaOH.

Ý nghĩa của độ chuẩn: Khi xác định một chất A nếu biết độ chuẩn của thuốc thử R là T_R ta có thể dễ dàng chuyển đổi thành các loại nồng độ khác.

$$C_M(mol/l) = \frac{T_R}{M_R} \times 1000 \quad (2.22)$$

Theo ví dụ 2.4, thì nồng độ C_M của NaOH là:

$$C_M(HCl) = \frac{0,01790}{40,0} \times 1000 = 0,4475M$$

$$N = \frac{T_R}{E_R} \times 1000 \quad (2.23)$$

b. Độ chuẩn theo chất cần xác định. Ký hiệu $T_{R/A}$.

Định nghĩa: là số gam chất A cần xác định phản ứng hóa học vừa đủ với 1 ml dung dịch chất chuẩn R.

Ví dụ: T_{AgNO3/Cl^-}: độ chuẩn của $AgNO_3$ dùng để xác định Cl^- thường được biểu diễn theo Cl^- tức là từ độ chuẩn cho ta biết 1ml dung dịch chuẩn độ tác dụng với bao nhiêu gam Cl^-.

Như vậy khi xác định Clo trong một mẫu phân tích, giả sử đã dùng hết V ml dung dịch có $T_{AgNO_3/Cl}$ thì có thể tính được khối lượng của Clo trong mẫu phân tích.

$M_{Cl} = T_{AgNO_3/Cl} \times V$ (ml)

Từ độ chuẩn theo chất chuẩn T_R và độ chuẩn theo chất cần xác định $T_{R/A}$ có thể chuyển đổi qua lại vì có thể chuyển đổi sang các dạng nồng độ khác:

$$T_{R/A} = \frac{T_R \times E_A}{E_R} \quad (2.24)$$

$$N_R = \frac{T_{R/A}}{E_A} 1000 \quad \text{Hay} \quad T_{R/A} = \frac{N_R \times E_A}{1000} \quad (2.25)$$

Ví dụ 2.6

Tìm độ chuẩn của dung dịch $KMnO_4$ theo sắt, biết rằng khi chuẩn độ dung dịch chứa 0,1170 g Fe^{2+} cần 20,00 ml dung dịch $KMnO_4$.

Giải

Nếu 20,00 ml dung dịch $KMnO_4$ chuẩn độ được 0,1170 g Fe^{2+} thì 1 ml dung dịch đó chuẩn độ được một lượng Fe^{2+} bé hơn 20 lần. Do đó:

$$T_{KMnO_4/Fe^{2+}} = \frac{0,1170}{20,00} = 0,005850 \text{ g/ml}$$

2.3. TÍNH TOÁN VỀ NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH

2.3.1. Bài toán về pha dung dịch

Ví dụ 2.7

Tính khối lượng acid oxalic cần phải lấy để pha thành 1,00 lít dung dịch acid oxalic 0,100N từ acid tinh khiết ($H_2C_2O_4.2H_2O$; M = 126,06 g/mol) được dùng trong phản ứng trung hòa, biết rằng phản ứng trao đổi 2 H^+.

Giải

- Đương lượng gam của $H_2C_2O_4.2H_2O$ là: 126,06 / 2 = 63,03 (g/eq)

- Áp dụng công thức:

$$N = \frac{m}{E \times V} \times 1000$$

Lượng gam acid cần thiết để pha dung dịch là: m = 0,100× 63,03 ×1 = 6,303g

Vậy, cân chính xác 6,303g acid tinh khiết, hòa tan hoàn toàn vào nước, rồi chuyển toàn bộ lượng dung dịch này sang bình định mức 1 lít, nhớ tráng cốc hòa tan acid ít nhất 3 lần, mỗi lần khoảng 10 ml nước, chuyển hết vào bình 1 lít. Cuối cùng thêm nước đến vạch mức, đảo đều.

Ví dụ 2.8

Tính số mililít dung dịch ammonia đặc 27,33 %(w/w), d = 0,90 g/ml cần để pha 2,00 lít dung dịch ammonia 2,000 N.

Giải

- Để pha 2 lít dung dịch nồng độ 2 N cần:

$$2{,}00 \times 2{,}000 \times 17{,}00 = 68{,}00 \text{ g } NH_3$$

- Dung dịch đặc 27,33 %(w/w) nên khối lượng dung dịch ammonia chứa 68,00 g NH_3 là : $68{,}00 \times \frac{100}{27{,}33}$
- Vậy thể tích dung dịch ammonia đặc cần lấy là:

$$\frac{68 \times 100}{27{,}33 \times 0{,}90} = 276 \text{ ml}$$

Ví dụ 2.9

Tính số mililít dung dịch acid hydrochloric đặc 37,23%(w/w), d = 1,19 g/ml cần để pha 500 ml dung dịch acid 10%(w/w).

Giải

- Tra bảng tương quan giữa d và C% của các dung dịch HCl ta có dung dịch 10%(w/w) có d = 1,047 g/ml. Áp dụng công thức (2.3) tính được khối lượng HCl cần có trong 500 ml HCl 10%(w/w) là:

$$m = \frac{10 \times 1{,}047 \times 500}{100} = 52{,}35\ g$$

- Thể tích HNO_3 đặc cần lấy là:

$$V = \frac{100 \times 52{,}35}{37{,}23 \times 1{,}19} = 118 \text{ ml}$$

2.3.2. Bài toán về chuyển đổi nồng độ

2.3.2.1. Đối với nồng độ phần trăm

Giả sử phải trộn dung dịch 1 có nồng độ phần trăm khối lượng là C_1,thể tích V_1, khối lượng riêng là d_1 với dung dịch 2 có nồng độ % là C_2, thể tích V_2, khối lượng riêng là d_2 để được dung dịch có nồng độ % là C. Người ta chứng minh được:

$$\frac{V_1 d_1}{V_2 d_2} = \frac{C - C_2}{C_1 - C} \qquad (2.26)$$

Ví dụ 2.10

Trộn 500,0 ml dung dịch HCl 30,1% với 400,0 ml dung dịch HCl 10,00 % thu được dung dịch HCl bao nhiêu % (cho d_1 = 1,150 g/ml, d_2 = l,047 g/ml).

Giải

Áp dụng công thức (2.26) ta có:

$$\frac{500\times1,150}{400\times1,047}=\frac{C-10,0}{30,1-C}$$

Giải ra ta được: C = 21,63%.

Ví dụ 2.11

Cần bao nhiêu ml dung dịch HNO_3 25% (d = 1,19 g/ml) trộn với dung dịch HNO_3 5 % (d = 1,04 g/ml) để được 1 lít dung dịch HNO_3 10%.

Giải

$$\frac{V_1\times1,19}{(1-V_1)\times1,04}=\frac{10-5}{25-10}=\frac{1}{3}$$

V_1 = 0,0225 (l)

Ví dụ 2.12

Cần thêm bao nhiêu nước vào 1,00 lít dung dịch ammoniac 24,0 % có tỷ trọng 0,910 để được dung dịch 8,00 %.

Giải

Đây là trường hợp pha loãng dung dịch, trong đó dung dịch thứ 2 là H_2O có nồng độ % bằng 0 và khối lượng riêng là 1,00 g/ml. Áp dụng (2.12) ta có:

$$\frac{1,00\times0,910}{(V_2)\times1,00}=\frac{7-0}{24-7}=\frac{7}{17}$$

Giải phương trình trên ta được: V_2 = 2,21 lít = $2,21.10^3$ (ml)

Nghĩa là lượng nước cần thêm là 2210 (ml).

2.3.2.2. Đối với nồng độ C_M, N

Giả sử phải trộn V_1 ml dung dịch thứ nhất có nồng độ mol là C_{M1} (hoặc nồng độ đương lượng N_1) với V_2 ml dung dịch thứ hai có nồng độ

mol là C_{M2} (hoặc nồng độ N_2) để được dung dịch có nồng độ là M (hoặc N) thể tích là $V = V_1 + V_2$ (ml). Trên đây chính là sự pha loãng dung dịch 1 bằng dung dịch 2 có nồng độ bé hơn (dung dịch 2 có thể là nước) để được dung dịch mới có nồng độ cần pha. Khi đó ta có:

$$V_1 \times C_{M1} + V_2 \times C_{M2} = V \times C_M$$

Hoặc

$$V_1 \times N_1 + V_2 \times N_2 = V \times N \qquad (2.27)$$

❖ **Các ví dụ:**

1. Pha 1,5 lít dung dịch H_2SO_4 0,50 M với 1,0 lít dung dịch H_2SO_4 0,20 M được dung dịch bao nhiêu M?.

Áp dụng công thức (2.27) thay số vào ta có:

$$1,5 \times 0,50 + 1,0 \times 0,20 = 2,5 \times M \quad \rightarrow \quad M = 0,38$$

2. Cần bao nhiêu mililít dung dịch NaCl 0,500 N trộn với 1,0 lít dung dịch NaCl 0,100 N để được 1,5 lít dung dịch NaCl 0,200 N.

Áp dụng (2.27) ta có:

$$V_1 \times 0,500 + 1,0 \times 0,100 = 1,5 \times 0,200$$

$$\rightarrow V_1 = 0,40 \text{ (L)} = 4,0.10^2 \text{ ml}$$

3. Cần phải lấy bao nhiêu mililít dung dịch acid HCl 0,50 M để pha thành 1,0 lít dung dịch HCl 0,10N.

Đây cũng là sự pha loãng dung dịch, trong đó nước là dung dịch thứ hai có nồng độ bằng không. Do đó áp dụng (2.27) ta có:

$$V_1 \times 0,50 + V_2 \times 0 = 1,0 \times 0,10 \quad \rightarrow \quad V_1 = 0,20 \text{ (lít)} = 2,0.10^2 \text{ ml}$$

Vậy cần lấy chính xác 0,20 lít dung dịch HCl 0,50M, chuyển toàn bộ sang bình định mức 1 lít, thêm nước đến vạch mức, đảo đều dung dịch.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

2.1. Phân biệt các loại nồng độ:

a. Các loại nồng độ phần trăm: w/w, w/v, v/v

b. C_M và C_N

c. ppm và ppb

2.2. Tính nồng độ mol của các dung dịch sau:

a. 0,694 mol hòa tan thành 3,55 lít dung dịch

b. 2,19 mol NaCl hòa tan thành 700,0 ml dung dịch

c. 0,3882 g KCl hòa tan thành 500 ml dung dịch

d. 1,003 g $CuSO_4.5H_2O$ hòa tan thành 250,0 ml dung dịch

e. 30,00 ml dung dịch NaOH 6,0M pha loãng thành 100,0 ml dung dịch.

f. 0,100 lít dung dịch HCl 12,0M pha loãng thành 500,0 ml dung dịch.

2.3. Tính nồng độ đương lượng của các dung dịch sau:

a. 0,238 đương lượng một acid hòa tan thành 1,500 lít dung dịch.

b. 0,904 mol H_3PO_4 hòa tan thành 250,0 ml dd dùng cho phản ứng sau:

$$3KOH + H_3PO_4 \rightarrow K_3PO_4 + 3H_2O$$

c. 0,827 mol $Al(OH)_3$ hòa tan thành 250,0 ml dd dùng cho phản ứng sau:

$$Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O$$

d. Hòa tan 1,38 g KOH thành 500,0 ml dd dùng cho phản ứng sau:

$$3KOH + H_3PO_4 \rightarrow K_3PO_4 + 3H_2O$$

e. Tính nồng độ đương lượng của dung dịch Na_2CO_3 khi sử dụng một thể tích HCl 0,1N là 30,60 ml để trung hòa 150 ml mẫu thử.

f. 2,18 g NaH_2PO_4 hòa tan thành 1,500 lít dd dùng cho phản ứng sau:

$$3NaH_2PO_4 + Al(OH)_3 \rightarrow Al(NaHPO_4)_3 + 3H_2O$$

g. 0,728 g KH_2PO_4 hòa tan thành 250,0 ml dd KH_2PO_4 dùng cho phản ứng sau:

$KH_2PO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow KBaPO_4 + 2H_2O$

2.4. Trình bày cách pha các dd sau:

a. Từ chất rắn KOH tinh khiết pha 500,0 ml dd KOH 0,10N

b. Từ NaCl tinh khiết pha 250,0 ml dd NaCl 0,15M

c. Từ glucose tinh khiết pha 100,0 ml dd glucose 2,0M

d. Từ dd HCl đặc 12,0M pha 500,0 ml dd HCl 0,10M

e. Từ dd NaOH 2,0M pha 100,0 ml dd NaOH 0,25M

f. Từ H_2SO_4 đặc 18M pha 2,0 lít dd H_2SO_4 0,50M

2.5. Trình bày cách pha các dung dịch sau:

a. 200,0 ml dd Na_2CO_3 0,15N dùng cho phản ứng sau:

$$Na_2CO_3 + 2HBr \rightarrow 2NaBr + H_2O + CO_2$$

b. 300,0ml dd H_3PO_4 0,15N từ H_3PO_4 đặc 15M dùng cho phản ứng sau:

$$H_3PO_4 + Al(OH)_3 \rightarrow AlPO_4 + 3H_2O$$

c. 750,0ml dd $Ba(OH)_2$ 0,11N từ hóa chất $Ba(OH)_2$ tinh khiết dùng cho phản ứng sau:

$$3Ba(OH)_2 + 2Na_2HPO_4 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2 + 4NaOH + 2H_2O$$

2.6. Có bao nhiêu gam H_2SO_4 chứa trong dung dịch nếu trung hòa dung dịch H_2SO_4 này tốn mất 20,00 ml NaOH có T_{NaOH} = 0,004614 g/ml.

2.7. Cần phải thêm bao nhiêu nước vào 2 lít dung dịch NaOH 40%, d = 1,43 g/ml để có dung dịch kiềm 10%.

2.8. Khi chuẩn độ 0,0340 g $AgNO_3$ phải dùng hết 20,0 ml HCl. Tìm độ chuẩn $T_{HCl/Ag}$.

2.9. Cho 1 lít dung dịch H_2SO_4 98% (w/w) nồng độ 18,0M

a. Cần bao nhiêu ml dung dịch này để pha được 1 lít dung dịch H_2SO_4 2,0N

b. Tính tỷ trọng d của dung dịch H_2SO_4 98% đã cho

2.10. Tính nồng độ đương lượng và độ chuẩn của dung dịch KOH biết rằng nếu đem chuẩn độ 0,1566 g acid xucxinic tinh khiết $H_2C_4H_4O_4$ (acid hai chức, 118 g/mol) bằng dung dịch KOH đến muối trung tính thì phải tiêu thụ hết 26,00 ml.

2.11. Làm thế nào để điều chế 2,00 lít dung dịch

a. KOH 0,10 M từ KOH rắn.

b. $Ba(OH)_2$ 0,010 M từ chất rắn $Ba(OH)_2.8H_2O$.

c. HCl 0,150 M từ dung dịch HCl 11,50 % (w/w) có khối lượng riêng là 1,0579 g/ml.

CHƯƠNG III
PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

MỤC TIÊU

- ***Trình bày được nội dung, phân loại của phương pháp phân tích khối lượng.***
- ***Nắm vững các thao tác cơ bản để tiến hành phân tích theo phương pháp kết tủa.***
- ***Đánh giá được ưu, nhược điểm của phương pháp phân tích khối lượng.***
- ***Tính toán được các kết quả sau khi phân tích khối lượng.***

3.1. NGUYÊN TẮC CHUNG CỦA PHƯƠNG PHÁP

Phương pháp phân tích khối lượng (hay còn được gọi là phương pháp khối lượng) dựa trên kết quả đo khối lượng là tín hiệu cho biết hàm lượng của chất cần xác định.

Cấu tử cần xác định được tính toán dựa trên sự đo chính xác khối lượng của nó có trong mẫu phân tích hoặc được tách ra ở dạng tinh khiết hóa học, hoặc dưới dạng hợp chất có thành phần biết trước. Có thể thấy rõ điều này qua các ví dụ dưới đây.

Ví dụ, để xác định lượng chất rắn tan trong nước uống, lấy chính xác thể tích mẫu nước cho vào một cốc đã có khối lượng chính xác, rồi bốc hơi nước cho đến khô, sau đó cân lại cốc. Hiệu số khối lượng của cốc sau khi bốc hơi nước và cốc ban đầu cho ta biết được lượng chất rắn đã hòa tan trong thể tích nước đã lấy.

Để xác định nước kết tinh có trong barium chloride ngậm nước ($BaCl_2.nH_2O$), bằng cách sấy mẫu ở nhiệt độ 120^0C cho đến khi đuổi hết nước. Căn cứ vào độ sụt khối lượng của mẫu trước và sau khi sấy mà suy ra hàm lượng H_2O trong $BaCl_2.nH_2O$.

Cũng có thể giữ lại cấu tử cần xác định sau khi bị đuổi ra khỏi mẫu phân tích bằng một số chất hấp thu thích hợp. Dựa vào độ tăng khối lượng của các chất hấp thu sau thí nghiệm mà suy ra hàm lượng cấu tử cần xác định có trong mẫu phân tích.

Ví dụ, để định lượng carbon, hydrogen trong các chất hữu cơ, người ta đốt cháy mẫu để chuyển carbon thành khí carbonic và hydrogen thành hơi nước, rồi cho hấp thu chọn lọc để giữ lại CO_2 và H_2O, căn cứ vào độ tăng khối lượng của chúng mà tính ra hàm lượng C, H trong mẫu.

Để xác định SO_4^{2-} người ta kết tủa nó dưới dạng $BaSO_4$ (dạng kết tủa), sau đó lọc lấy kết tủa, rửa kết tủa, sấy và nung đến khối lượng không đổi, đem cân kết tủa (dạng cân), từ khối lượng dạng cân, ta tính ra được hàm lượng SO_4^{2-} trong dung dịch.

3.2. PHÂN LOẠI

Có thể chia tất cả phương pháp phân tích khối lượng thành ba nhóm lớn: phương pháp tách, phương pháp chưng cất và phương pháp kết tủa.

3.2.1. Phương pháp tách

Nguyên tắc của phương pháp này là cấu tử cần xác định được tách ra từ chất phân tích dưới dạng tự do và được cân trên cân phân tích.

Ví dụ: Khi hòa tan một lượng cân chính xác hợp kim (có chứa vàng) bằng nước cường thủy, người ta thu được dung dịch có chứa các ion kim loại. Thêm hydrogen peroxide (H_2O_2) vào dung dịch thu được, H_2O_2 sẽ khử ion vàng đến vàng kim loại, trong khi các ion còn lại không bị ảnh hưởng. Tất cả vàng được tách ra khỏi dung dịch, sau đó lọc, rửa sạch rồi đem sấy hoặc nung để đuổi các tạp chất dễ bay hơi, để nguội và đem cân chính xác trên cân phân tích và cuối cùng tính toán hàm lượng vàng chứa trong mẫu.

Cũng có thể định lượng các kim loại bằng phương pháp điện phân.

3.2.2. Phương pháp chưng cất

Nguyên tắc của phương pháp này là người ta chưng cất một cách định lượng cấu tử cần xác định dưới dạng hợp chất bay hơi. Phần cần xác định được tách ra bằng cách đốt nóng chất phân tích tạo sản phẩm bay hơi.

Phương pháp này có thể tiến hành trực tiếp hoặc gián tiếp:

❖ *Phương pháp trực tiếp*: chất bay hơi cần xác định được hấp thụ vào một chất hấp thụ thích hợp, dựa vào sự tăng khối lượng chất hấp thụ người ta tính được khối lượng chất cần xác định.

Ví dụ: Xác định lượng CO_2 trong đá vôi, bằng cách phân hủy đá vôi với acid để thu lấy CO_2 trong đá vôi.

$$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + CO_2 + H_2O$$

Mẫu này được phân hủy trong thiết bị đặc biệt, kín để không cho thoát khí CO_2 ra ngoài. Dẫn toàn bộ CO_2 sục vào bình đựng dung dịch chứa hỗn hợp vôi xút (CaO + NaOH).

Bằng cách tính độ tăng khối lượng của bình đựng (CaO + NaOH) ta tính được lượng CO_2.

❖ *Phương pháp gián tiếp*: Phương pháp này xác định khối lượng của cặn còn lại sau khi cho bay hơi, từ đó suy ra khối lượng của chất đã bay hơi. Phương pháp này thường được dùng để xác định độ ẩm, xác định lượng nước kết tinh,…

Ví dụ: Tính số phân tử H_2O kết tinh trong $BaCl_2.nH_2O$ bằng cách sấy khô.

$$BaCl_2.nH_2O \xrightarrow{t^0C} BaCl_2 + nH_2O$$

Sấy đến khối lượng không đổi ta sẽ tính được thành phần của H_2O trong $BaCl_2.nH_2O$.

3.2.3. Phương pháp kết tủa

Nguyên tắc của phương pháp này là người ta làm kết tủa cấu tử cần xác định bằng phương pháp hóa học dưới dạng hợp chất ít tan có thành phần xác định nghiêm ngặt.

Để xác định khối lượng của cấu tử M có trong đối tượng phân tích X, người ta tách M ra khỏi cấu tử khác dưới dạng hợp chất ít tan (thu được dạng kết tủa) bằng một thuốc thử R thích hợp, tiến hành lọc, rửa, sấy hoặc nung kết tủa đến khối lượng không đổi (thu được dạng cân). Rồi đem cân trên cân phân tích và tiến hành tính toán.

Ví dụ 3.1

Để định lượng Na_2SO_4 người ta tiến hành như sau:

$Na_2SO_4 \xrightarrow{BaCl_2} BaSO_4\downarrow$ (dạng kết tủa) $\xrightarrow{\text{Lọc,rửa}} BaSO_4.nH_2O$ (tinh khiết) $\xrightarrow{t^0C} BaSO_4$ khan (dạng cân) $\xrightarrow{Cân}$ xác định hàm lượng Na_2SO_4.

Ví dụ 3.2

Định lượng $CaCl_2$ trong mẫu nước:

Mẫu nước (có chứa $CaCl_2$) $\xrightarrow{(NH_4)_2C_2O_4} CaC_2O_4\downarrow$ (dạng tủa), lọc, rửa tủa được CaC_2O_4 sạch $\xrightarrow{t^0}$ CaO (dạng cân), đem cân và xác định được hàm lượng.

Ví dụ 3.3

Xác định hàm lượng Fe trong mẫu thép:

Mẫu thép (có chứa Fe) $\xrightarrow{HNO_3}$ Fe^{3+} $\xrightarrow{DD\ NH_3\ dư}$ $Fe(OH)_3\downarrow$ (dạng kết tủa), lọc, rửa tủa được $Fe(OH)_3$ sạch $\xrightarrow{t^0}$ Fe_2O_3 (dạng cân), đem cân và xác định được hàm lượng.

Phương pháp phân tích khối lượng kết tủa (phương pháp phân tích kết tủa) đóng một vai trò quan trọng và có ứng dụng rộng rãi nhất.

3.3. TÍNH TOÁN TRONG PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

Việc tính toán các kết quả phân tích dựa trên các dữ kiện đo được là một phần không thể tách rời của bất kỳ một phép định lượng nào. Vì vậy không chỉ tiến hành xác định cẩn thận mà cả việc tính toán chính xác là điều hết sức quan trọng.

Mẫu ở dạng rắn

(1) Cân a gam mẫu, bằng phương pháp phân tích khối lượng thu được m gam cấu tử dưới dạng đơn chất hoặc hợp chất:

a) Nếu dạng cân cũng là dạng cần tính hàm lượng:

$$\%X = \frac{m}{a} \times 100\% \qquad (3.1)$$

Ví dụ 3.4

Từ 0,4120 g mẫu đất, bằng phương pháp phân tích khối lượng thu được 0,1414g SiO_2, xác định % SiO_2 trong mẫu đất.

Giải

Vì dạng cân cũng là dạng cần tính hàm lượng nên áp dụng công thức (3.1), ta có:

$\%SiO_2 = (0,1414/0,4120) \times 100\% = 34,32\ (\%)$

b) Nếu dạng cân khác dạng cần tính hàm lượng, sử dụng thừa số chuyển F (còn gọi là *hệ số chuyển F*) để chuyển khối lượng dạng cân sang dạng cần tính.

❖ ***Hệ số chuyển F:*** là tỷ số giữa phân tử gam hay ion gam của chất cần xác định (nhân với hệ số tương ứng của chất cần xác định) và phân tử gam ở dạng cân.

Ví dụ:

- Trong định lượng Na_2SO_4 (ví dụ 3.1): $F = \frac{M_{Na_2SO_4}}{M_{BaSO_4}}$
- Trong định lượng $CaCl_2$ (ví dụ 3.2): $F = \frac{M_{CaCl_2}}{M_{CaO}}$
- Trong định lượng Fe (ví dụ 3.3): $F = \frac{2M_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}}$

Thừa số chuyển F cho biết ứng với 1g dạng cân có bao nhiêu gam chất cần xác định.

Ví dụ 3.5

Xác định F của dạng tính là Fe, Fe_3O_4, dạng cân là Fe_2O_3.

Giải

$$F_{Fe} = \frac{2M_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}};\quad F_{Fe_3O_4} = \frac{2M_{Fe_3O_4}}{3M_{Fe_2O_3}}$$

Thừa số chuyển F là đại lượng cần phải nhân với khối lượng của dạng cân để được khối luợng của dạng cần xác định.

Ví dụ 3.6

Xác định hàm lượng Si trong mẫu đất ở ví dụ 3.4.

Giải

Với dạng cân là SiO_2 = 0,1414g ta có

$$m_{Si} = F \times m_{SiO_2} = \frac{M_{Si}}{M_{SiO_2}} \times m_{SiO_2} = \frac{28,08}{60,08} \times 0,1414 = 0,0661$$

Hay:

$$\%Si = \frac{0,0661}{0,4120} \times 100\% = 16,04\ \%$$

(2) Cân a(g) mẫu, hòa tan thành V(ml) dung dịch. Từ Vx(ml) dung dịch mẫu, bằng phương pháp khối lượng thu được m gam cấu tử dưới dạng đơn chất hoặc hợp chất:

$$\%X = \frac{m}{a} \times \frac{V}{Vx} \times F \times 100\%$$

Mẫu ở dạng dung dịch

(1) Từ Vx (ml) mẫu, bằng phương pháp phân tích khối lượng thu được m(g) dạng cân:

$$Cx\left(\frac{g}{L}\right) = m \times F \times \frac{1000}{Vx}$$

(2) Lấy V(ml) dung dịch mẫu đem pha loãng thành V1(ml) dung dịch. Lấy Vx (ml) dung dịch đem phân tích khối lượng, thu được m(g) dạng cân:

$$Cx\left(\frac{g}{L}\right) = m \times F \times \frac{V_1}{V} \times \frac{1000}{Vx}$$

3.4. CÁC THAO TÁC CƠ BẢN CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG KẾT TỦA

Các giai đoạn cơ bản của quá trình phân tích kết tủa bao gồm:

- Cân mẫu và chuyển mẫu vào dung dịch.
- Làm kết tủa cấu tử cần xác định dưới dạng hợp chất khó tan (dạng kết tủa).
- Lọc và rửa kết tủa.
- Sấy, nung (nếu cần thiết) để chuyển dạng kết tủa thành dạng cân
- Cân sản phẩm khô
- Tính kết quả phân tích

Trong các giai đoạn nêu trên thì giai đoạn làm kết tủa đóng vai trò quan trọng nhất. Việc chọn thuốc thử có ý nghĩa to lớn đối với độ chính xác của phương pháp phân tích cũng như quyết định đến các thao tác xử lý kết tủa về sau. Việc chọn thuốc thử phải dựa vào yêu cầu của dạng kết tủa và dạng cân.

Quá trình xác định một chất theo phương pháp kết tủa có thể chia thành các giai đoạn sau.

3.3.1. Hòa tan mẫu phân tích

Nếu mẫu phân tích ở dạng dung dịch thì không cần giai đoạn này. Nếu mẫu là dạng rắn thì cần hòa tan mẫu phân tích (thường gọi là giai đoạn phá mẫu) để chuyển mẫu vào dung dịch, đây là một giai đoạn rất quan trọng, vì có hòa tan được tất cả chất rắn cần phân tích có trong mẫu thì mới chọn được thuốc thử thích hợp để kết tủa hoàn toàn cấu tử cần xác định.

Khi hòa tan một chất cần lưu ý tới rất nhiều yếu tố: bản chất của chất cần hòa tan, nhiệt độ hòa tan và môi trường…Có chất dễ tan trong nước, có chất chỉ tan trong dung dịch acid, dung dịch kiềm hay tan do tạo phức hoặc dùng phản ứng oxy hóa khử để hòa tan mẫu, đôi khi phải cần chuyển sang dạng dễ hòa tan hơn (ví dụ: $BaSO_4$ rất khó tan, khi cho tác dụng với dung dịch Na_2CO_3 bão hòa sẽ chuyển thành $BaCO_3$ dễ tan hơn).

Cần lưu ý trong khi hòa tan không được đưa vào dung dịch những chất làm ảnh hưởng đến phản ứng kết tủa sau này.

3.3.2. Kết tủa

Là khâu quyết định đến kết quả của phép phân tích. Để có kết quả chính xác cần phải nghiên cứu để chọn các điều kiện tối ưu nhằm mục đích ngăn ngừa đến mức thấp nhất các hiện tượng như tạo dung dịch keo, sự nhiễm bẩn,… làm ảnh hưởng đến kết quả phân tích.

Để xác định hàm lượng của các cấu tử cần phải có kết tủa chứa thành phần chất nghiên cứu và đồng thời phải có dạng cân chính xác sau khi nung kết tủa. Tuy nhiên dạng kết tủa và dạng cân có thể có thành phần hóa học giống nhau, chỉ khác nhau ở sự có mặt của H_2O, (ví dụ $BaSO_4$, AgCl), nhưng cũng có thể có thành phần khác nhau, ví dụ như khi xác định hàm lượng Fe^{3+} và Al^{3+} người ta cho muối của chúng tác dụng với dung dịch NH_4OH. Dạng kết tủa sẽ là $Fe(OH)_3$ và $Al(OH)_3$ còn dạng cân sẽ là Fe_2O_3 và Al_2O_3, nhưng điều cơ bản là cấu tử cần xác định vẫn tồn tại ở cả 2 dạng.

Sau đây là một số yêu cầu cơ bản đối với dạng kết tủa và dạng cân mà người phân tích cần phải nắm vững.

3.3.2.1. Yêu cầu của dạng kết tủa

Dạng kết tủa là dạng hợp chất tạo thành khi cho thuốc thử làm kết tủa phản ứng với cấu tử cần xác định. Các hợp chất dùng làm dạng kết tủa phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

- Kết tủa phải thực tế không tan hay nói chính xác hơn đó là kết tủa phải có độ tan bé nhất, thích ứng với yêu cầu của phép phân tích. Thực tế cho thấy rằng, đối với các kết tủa loại AB như $BaSO_4$, AgCl,… thì tích số tan phải bé hơn 10^{-8} mới sử dụng được. Thỏa mãn điều kiện này sẽ làm cho việc tách các ion hay chất cần xác định được hoàn toàn.

- Kết tủa phải có độ tinh khiết cao hoặc chỉ chứa những tạp chất có thể đuổi dễ dàng khi sấy và nung.

- Kết tủa tạo thành phải dễ xử lý tức là kết tủa có cấu tạo hạt sao cho dễ lọc, dễ rửa. Một số kết tủa hạt rất nhỏ như CaC_2O_4, $BaSO_4$,…

không thuận tiện sử dụng trong phương pháp kết tủa. Kết tủa vô định hình và đặc biệt là loại đông tụ như $Al(OH)_3$ có bề mặt tiếp xúc lớn nên hiện tượng cộng kết ở đây rất lớn, khó rửa và lọc rất chậm. Trong một số trường hợp, người ta có thể tạo điều kiện thích hợp để thu được kết tủa tinh thể hạt lớn.

- Chọn điều kiện tối ưu để tránh các hiện tượng gây cản trở trong quá trình phân tích.

- Kết tủa phải dễ dàng chuyển thành dạng cân khi sấy, nung.

Thuận lợi nhất là chọn được kết tủa ở trạng thái tinh thể to hạt vì ít bị hấp phụ chất bẩn, dễ lọc, dễ rửa.

3.3.2.2. Yêu cầu của dạng cân

Dạng cân là hợp chất mà ta đo trực tiếp khối lượng của nó để tính kết quả phân tích. Trong nhiều trường hợp dạng kết tủa và dạng cân là một, ví dụ $BaSO_4$, AgCl,… Trong nhiều trường hợp dạng kết tủa có thành phần không xác định nên không thể căn cứ vào đó để tính kết quả phân tích. Vì vậy, sau khi làm kết tủa phải xử lý hóa học và xử lý nhiệt để chuyển thành dạng cân có thành phần xác định và có thể cân được. Dạng cân phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

-Có thành phần hóa học ứng đúng với công thức hóa học đã định trước, nếu không, kết tủa sẽ sai. Trong thực tế, có nhiều kết tủa khi chuyển sang dạng cân không ứng đúng với công thức hóa học đã định trước.

Ví dụ: Khi nung $Fe(OH)_3$

+ Khi nung ở nhiệt độ 900-1000^{0}C, kết tủa chuyển thành dạng cân có công thức Fe_2O_3, lượng sắt chiếm 70%

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$

+ Khi nung ở nhiệt độ $t^o > 1000^0$C, một phần kết tủa chuyển thành Fe_3O_4, lượng sắt chiếm 72%.

- Phải bền về phương diện hóa học nghĩa là không bị thay đổi trong quá trình thao tác (không bị phân hủy, không hút ẩm, không bị oxi hóa bởi không khí, không bị bay hơi…). Ví dụ kết tủa CaO dễ dàng hấp thụ H_2O và CO_2 trong không khí, thường người ta chuyển sang dạng $CaSO_4$.

- Tỷ lệ nguyên tố cần tìm trong dạng cân càng thấp càng tốt. Điều này nhằm mục đích giảm đến mức thấp nhất ảnh hưởng của các sai số thực nghiệm đến kết quả cuối cùng.

Ví dụ 3.6

Khi định lượng Crom dưới dạng Cr_2O_3 và $BaCrO_4$ thì sai số do mất 1mg chất rắn khi phân tích sẽ tương ứng với sự mất Cr là bao nhiêu?

Giải

Khi định lượng Crom dưới dạng Cr_2O_3 thì sai số do mất 1mg Cr_2O_3 khi phân tích sẽ tương ứng với sự mất lượng Cr là:

$$\frac{2Cr}{Cr_2O_3} \times 1 = \frac{2\times52}{152} = 0{,}7 \text{ mg}$$

Khi định lượng crom dưới dạng $BaCrO_4$ thì sai số khi mất 1 mg $BaCrO_4$ tương ứng với sự mất lượng Cr là:

$$\frac{Cr}{BaCrO_4} \times 1 = \frac{52}{253{,}3} = 0{,}2 \text{ mg}$$

3.3.2.3. Yêu cầu đối với thuốc thử để tạo kết tủa

Thuốc thử để tạo kết tủa dùng trong phân tích khối lượng có thể là thuốc thử hữu cơ hay vô cơ. Thuốc thử để tạo kết tủa được chọn sao cho kết tủa tạo thành có độ tan là bé nhất và phải có độ chọn lọc cao càng tốt, nghĩa là không làm kết tủa đồng thời với các ion khác có trong dung dịch phân tích. Vì như vậy sẽ tránh được hiện tượng các chất khác cũng kết tủa theo kết tủa chính. Ví dụ, khi xác định ion Al^{3+} bằng NH_4OH và cân dưới dạng Al_2O_3, nếu có mặt Fe^{3+} thì cũng tạo Fe_2O_3. Do đó trong trường hợp này người ta dùng $Na_2S_2O_3$.

$$2Al^{3+} + 3S_2O_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3S + 3SO_2$$

Lọc và rửa kết tủa (bao gồm $Al(OH)_3$ và S) rồi nung thì lưu huỳnh chảy rửa hết còn Al_2O_3. Ion Fe^{3+} trong trường hợp này không kết tủa mà bị khử tới Fe^{2+}.

Lượng thuốc kết tủa cũng đóng vai trò rất quan trọng trong phương pháp khối lượng. Thực tế cho thấy rằng, không tồn tại kết tủa nào mà lại hoàn toàn không tan trong nước. Do vậy, tích số tan luôn luôn lớn hơn không. Từ đó, ta thấy rằng không thể kết tủa được hoàn toàn bất kỳ một chất ít tan nào từ dung dịch. Trong phân tích định tính, người ta thấy rằng quá trình kết tủa được coi là hoàn toàn khi hàm lượng ion cần xác định còn lại trong dung dịch ít đến mức mà không thể dùng phản ứng nào để nhận ra được. Tương tự như vậy, trong phương pháp phân tích khối lượng kết tủa, quá trình kết tủa được coi là hoàn toàn khi hàm lượng cấu tử cần xác định còn lại trong dung dịch không vượt quá giới hạn độ chính xác phép cân (0,0002g). Thông thường, đối với kết tủa có độ tan bé,

lượng thuốc kết tủa tương đương với lượng tính theo phương trình phản ứng là đủ để thu được kết tủa hoàn toàn. Khi kết tủa có độ tan không đủ nhỏ, hoặc chất phân tích ở trong dung dịch khá loãng, để đảm bảo kết tủa hoàn toàn, cần tăng lượng thuốc kết tủa để làm giảm độ tan của kết tủa. Có nhiều trường hợp, việc tăng lượng thuốc kết tủa không những không làm giảm tính tan mà trái lại làm tăng tính tan do hiệu ứng muối, sự tạo phức, muối acid tan, do kết tủa là lưỡng tính,… Thường người ta dùng lượng thuốc thử dư gấp 1,5 lần lượng cần thiết tính theo phương trình phản ứng.

Khi làm kết tủa các kết tủa tinh thể thì nên tiến hành làm kết tủa chậm từ các dung dịch loãng bằng thuốc thử loãng. Nếu kết tủa là vô định hình nhất là kết tủa ưa nước, thì tốt nhất là làm kết tủa từ dung dịch đặc, nóng bằng các thuốc thử có nồng độ cao và làm kết tủa nhanh, nhằm mục đích làm giảm bề mặt chung và giảm thể tích kết tủa. Sau khi kết tủa xong, để dễ lọc và giảm sự nhiễm bẩn do hấp phụ, ta pha loãng dung dịch gấp đôi bằng nước cất, nóng. Lúc này cân bằng hấp phụ sẽ bị phá và một phần ion bị hấp phụ sẽ lại rời bề mặt kết tủa để đi vào dung dịch. Kết tủa thu được sẽ chắc hạt, ít bị nhiễm bẩn.

3.3.2.4. Yêu cầu đối với lượng mẫu phân tích

Lượng cân mẫu lấy để phân tích phải không quá nhỏ và quá lớn. Lượng cân mẫu quá lớn sẽ thu được quá nhiều chất kết tủa làm mất rất nhiều thời gian để lọc, rửa và gây khó khăn khi làm việc với các dụng cụ phân tích thông thường (phễu lọc, chén nung, cốc,…). Trái lại, lượng cân mẫu nhỏ thì dung dịch sau khi phá mẫu khá loãng và có thể khó tách hoàn toàn chất cần phân tích, do đó kết quả phân tích sẽ khó chính xác. Thông thường, khi phân tích những hợp chất xác định, trong đó chỉ cần phân tích hàm lượng một cấu tử chính thì chỉ nên lấy lượng cân từ 0,2g (đối với hợp kim nhẹ) đến 1g (đối với quặng, silicat,…). Khi phân tích các lượng vết thì tùy theo mẫu mà có thể lấy lượng cân lớn từ 10 – 100g.

3.3.3. Lọc kết tủa và rửa kết tủa

Đối với kết tủa tinh thể thì phải có thời gian làm muồi cần thiết trước khi lọc. Còn đối với kết tủa vô định hình thì nên lọc và rửa ngay chứ không nên để lâu, nếu để lâu kết tủa sẽ đặc quánh lại không rửa sạch được.

Thường lọc kết tủa qua giấy lọc không tàn hoặc qua phễu xốp. Giấy lọc không tàn là giấy lọc đã làm sạch hết phần lớn các chất vô cơ bằng cách rửa với HCl và HF. Khi cháy chúng chỉ để lại lượng tro không đáng kể, lượng này đã ghi ở vỏ bọc các giấy lọc không tàn. Giấy lọc không tàn có nhiều loại dày, mỏng khác nhau, ứng với kích thước của

phần tử kết tủa cần lọc. Ví dụ, muốn lọc những kết tủa keo vô định hình rất khó lọc thì nên dùng giấy lọc mỏng nhất, chảy nhanh như giấy băng đỏ hoặc đen. Muốn lọc đa số các kết tủa khác thì dùng giấy lọc loại trung bình (băng trắng) và muốn lọc những kết tủa hạt rất bé như $BaSO_4$ hoặc CaC_2O_4 thì nên dùng loại giấy lọc dày nhất (băng xanh).

Mục đích rửa kết tủa là đuổi hết chất bẩn, kể cả dung dịch nước cái dính ở kết tủa, để làm sạch kết tủa đồng thời ngăn chặn các hiện tượng như sự pepty hóa, sự tạo thành dung dịch keo, người ta phải pha dung dịch rửa thích hợp đó là dung dịch nước có pha thêm các chất điện ly mạnh.

3.3.4. Sấy và nung kết tủa

Để chuyển dạng kết tủa thành dạng cân, người ta thường dùng phương pháp sấy khô và nung. Một số kết tủa có thể chuyển dễ dàng sang dạng cân bằng cách sấy khô ở nhiệt độ thường không cần đun nóng bằng cách rửa kết tủa với dung môi hữu cơ như rượu, ete. Ví dụ xác định natri dưới dạng muối natri uranyl acetate $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9.6H_2O$. Nhiều kết tủa được chuyển thành dạng cân bằng cách sấy ở nhiệt độ khoảng 100^0C. Ví dụ có thể sấy khô các kết tủa kim loại tách ra khi điện phân, các kết tủa kim loại với thuốc thử hữu cơ…

Phương pháp phổ biến để chuyển dạng kết tủa thành dạng cân là nung ở nhiệt độ từ $600^0C – 1100^0C$.

Nếu thành phần hóa học của chất kết tủa không thay đổi khi chuyển sang dạng cân, ví dụ các kết tủa $BaSO_4$, $PbSO_4$, AgCl,…thì không cần nung ở nhiệt độ quá cao, chỉ cần nung ở nhiệt độ đủ hóa tro giấy lọc hoặc đủ để đuổi hết nước bám vào bề mặt kết tủa hoặc nằm ở các khe giữa các hạt kết tủa. Trong một số trường hợp việc nung ở nhiệt độ quá cao có thể làm xảy ra các quá trình phụ. Ví dụ khi nung $BaSO_4$ ở nhiệt độ quá cao (trên 800^0C) thì kết tủa có thể bị phân hủy thành BaO và SO_3.

Đối với kết tủa bị thay đổi thành phần hóa học khi chuyển sang dạng cân thì phải nung ở nhiệt độ đủ cao. Ví dụ kết tủa $Fe(OH)_3$ chuyển hoàn toàn thành oxit Fe_2O_3 ở nhiệt độ từ 1000 - 1100^0C.

Cùng một dạng kết tủa có thể chuyển thành các dạng cân khác nhau khi nung ở các nhiệt độ khác nhau. Ví dụ dạng kết tủa CaC_2O_4 sẽ chuyển thành dạng cân là $CaCO_3$ khi nung ở 475 - 525^0C và chuyển thành dạng cân là CaO khi nung ở 1100 -1200^0C.

Kỹ thuật nung cũng cần được chú ý, dùng đũa thủy tinh có đầu nhọn kéo giấy lọc ra khỏi phễu, gấp mép giấy lọc lại thế nào đó để kết tủa tản ra xung quanh giấy rồi đem bỏ vào chén nung, cho đỉnh nhọn

quay lên trên và nung cho đến nhiệt độ thích hợp. Cần phải lọc rất cẩn thận cho hết nước rồi cho vào chén nung (đã được nung đến khối lượng không đổi). Mới đầu dùng nhiệt độ thấp để sấy cho khô rồi sau đó mới nâng nhiệt độ đến giá trị thích hợp.

3.3.5. Cân

Trước khi cân, cần cho kết tủa dạng cân vào bình hút ẩm khoảng 20 phút để đưa về nhiệt độ phòng. Đây là giai đoạn cuối cùng nhưng rất quan trọng để xác định khối lượng của kết tủa ở dạng cân. Phải cân trên cân phân tích có độ chính xác ± 0,0001g.

3.5. PHẠM VI ỨNG DỤNG CỦA PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

Nói chung, phương pháp phân tích khối lượng cho kết quả khá tin cậy và chính xác khi xác định cấu tử lượng lớn và trung bình. Đối với đa số các phương pháp khối lượng, sai số thường dao động trong giới hạn từ 0,2 – 0,4%. Khi sử dụng các cân vi phân phân tích cho phép cân đến ± 1.10^{-5} và ± 1.10^{-6}g và dùng mọi biện pháp để loại bỏ các sai số khác thì có thể nâng độ chính xác phân tích khối lượng lên tới 0,01%. Tuy vậy chỉ trong các phép phân tích đặc biệt, như xác định khối lượng nguyên tử mới yêu cầu về độ chính xác cao như vậy.

Nhược điểm lớn của phương pháp phân tích khối lượng là thời gian phân tích quá dài, không thích hợp khi cần phân tích nhanh như trong phép phân tích kiểm tra sản xuất.

Vì vậy, phân tích khối lượng chỉ dùng khi yêu cầu về độ chính xác cao mà không chú ý đến yếu tố thời gian.

Tuy vậy vì có độ tin cậy cao và độ chính xác cao cho nên đến nay phương pháp này vẫn được coi là phương pháp trọng tài, để đánh giá tính đúng đắn của các kết quả phân tích theo các phương pháp khác nhau.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

3.1. Nêu nguyên tắc của phương pháp phân tích khối lượng. Phân loại các phương pháp phân tích khối lượng.

3.2. Trình bày các giai đoạn tiến hành phân tích khối lượng. Nêu cách tính kết quả.

3.3. Kể vài ứng dụng của phương pháp phân tích khối lượng trong hóa học vật liệu và thực phẩm.

3.4. Tại sao trong phân tích khối lượng người ta lại làm kết tủa Calcium bằng $(NH_4)_2C_2O_4$ mà không dùng $Na_2C_2O_4$? Làm kết tủa Ag^+ bằng NaCl tốt hơn hay bằng HCl tốt hơn? Trong trường hợp nào sau đây thì sự mất mát khi rửa kết tủa CaC_2O_4 là lớn nhất và trong trường hợp nào thì nhỏ nhất:

a. 150 ml nước.

b. 150 ml $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,1M.

c. 600 ml nước.

3.5. Xác định sulfur trong gang như sau: Hòa tan 5,904 (g) mẫu gang bằng dung dịch (dd) acid HCl, khí H_2S tạo thành được hấp thụ bằng dd muối Cd^{2+}, kết tủa CdS hòa tan bằng dd $CuSO_4$ dư thu được kết tủa CuS. Lọc, rửa, sấy, nung kết tủa CuS và cân kết tủa được 0,0732 g CuO. Hãy tính hàm lượng %S trong mẫu gang.

3.6. Để xác định lượng $CaCO_3$ trong đá vôi, người ta cân 0,4821 g mẫu, hòa tan thành dung dịch và kết tủa ion Ca^{2+} dưới dạng CaC_2O_4 (calcium oxalate). Sau khi lọc, rửa và nung kết tủa đó thu được 0,261 g CaO. Tính hàm lượng $CaCO_3$ (100 g/mol) trong mẫu ?

3.7. Để xác định Ni trong thép, người ta lấy 1,0860 g mẫu. Sau khi hòa tan hoàn toàn và chế hóa nó, đem kết tủa Ni dưới dạng $NiC_8H_{14}O_4N_4$ (di methylgloximate), lọc, rửa rồi đem sấy kết tủa cân được 0,2136 g. Tính %Ni trong mẫu thép.

3.8. Khi phân tích 2 mẫu quặng chì người ta thu được kết quả như sau:

Mẫu 1: độ ẩm: 1,56%, %Pb = 24,02%

Mẫu 2: độ ẩm: 0,58%, %Pb = 24,26%

Tính hàm lượng % Pb trong mẫu khô và rút ra kết luận về phần %Pb trong mẫu 1 và mẫu 2.

3.9. Trong đồng thau chỉ có đồng, thiếc và kẽm, đem phân tích 0,8325g đồng thau thì thu được 0,6729 g kết tủa CuSCN và 0,0432g SnO_2. Hãy tính thành phần phần trăm các chất của loại đồng thau này.

3.10. Sỏi thận là một bệnh thường gặp và là hiện tượng lắng đọng, kết tủa những chất trong nước tạo thành sỏi trong thận. Dạng sỏi thận phổ biến nhất là dạng sỏi được hình thành từ calcium và oxalate (CaC_2O_4). Magnesium được biết là ức chế sự hình thành của sỏi thận.

Xác định nồng độ Ca^{2+} và Mg^{2+} trong 100,0 ml nước tiểu bằng phương pháp trọng lượng. Chuyển toàn bộ Ca^{2+} và Mg^{2+} thành hỗn hợp dạng tủa CaC_2O_4 và MgC_2O_4. Lọc, rửa, sấy và nung nóng kết tủa thu được hỗn hợp dạng cân $CaCO_3$ và MgO, cân nặng 0,0433 g. Tiếp tục nung nóng ở nhiệt độ cao hơn thu được hỗn hợp dạng cân CaO và MgO, cân nặng 0,0285 g. Tính nồng độ mol và Cppm của Ca^{2+}và Mg^{2+} trong hỗn hợp ban đầu.

3.11. Cân 1,053g hỗn hợp gồm ($CaCl_2$ và $Ca(NO_3)_2$) đem hòa tan và cho phản ứng với $(NH_4)_2C_2O_4$ dư thu được kết tủa $Ca_2C_2O_4$. Lọc, rửa kết tủa, làm khô và nung đến khối lượng không đổi cân được 0,3872g CaO. Tính phần trăm mỗi muối trong hỗn hợp.

3.12. Hòa tan 35,0136 g mẫu có chứa sắt, sau đó đem kết tủa hoàn toàn bằng dung dịch NaOH dư. Lọc, rửa kết tủa và đem sấy khô rồi nung ở nhiệt độ 800^0C đến khối lượng không đổi, thu được 0,5138 g chất rắn. Hãy giải thích quy trình (viết phương trình phản ứng) và tính phần trăm sắt có trong mẫu đem phân tích.

CHƯƠNG IV
PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH
(PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CHUẨN ĐỘ)

MỤC TIÊU

- ***Trình bày được nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ và các yêu cầu của phản ứng dùng trong chuẩn độ.***
- ***Phân biệt được hai cách xác định điểm tương đương, phân biệt được điểm tương đương và điểm kết thúc.***
- ***Trình bày được các kỹ thuật chuẩn độ và cách tính kết quả trong phương pháp chuẩn độ.***
- ***Giải thích được chất gốc, dung dịch gốc, dung dịch chuẩn, biết cách pha chế dung dịch.***

4.1. NGUYÊN TẮC VÀ MỘT SỐ KHÁI NIỆM

4.1.1. Nguyên tắc

Phương pháp phân tích định lượng dựa trên việc đo lượng thuốc thử cần dùng đã biết nồng độ chính xác (thường tính theo thể tích) để phản ứng vừa đủ với một lượng dung dịch đã cho của chất cần xác định gọi là phương pháp chuẩn độ hay còn gọi là phương pháp phân tích thể tích. Từ thể tích đã dùng của thuốc thử, ta sẽ tính được lượng chất cần phân tích.

Có thể biểu diễn quá trình chuẩn độ như sau:

Để phân tích một chất A người ta chuyển nó vào dung dịch bằng một dung môi thích hợp (nước, acid, kiềm hay chất oxy hóa – khử…) sau đó dùng pipette lấy chính xác một thể tích (ml) dung dịch thu được cho vào bình tam giác (erlen) và thêm từ từ thuốc thử R (thường được chứa trong burette) vào dung dịch cần phân tích cho đến khi phản ứng vừa đủ với toàn bộ lượng chất cần phân tích.

Quá trình thêm từ từ thuốc thử R bằng burette vào dung dịch của chất cần định lượng trên được gọi là *sự chuẩn độ hay phép định phân*. Quá trình chuẩn độ sẽ chấm dứt khi có tín hiệu cho biết phản ứng đã kết thúc. Từ thể tích thuốc thử R ghi nhận được và thể tích của chất A ta dễ dàng xác định được hàm lượng hoặc nồng độ của chất A theo quy tắc đương lượng.

Dung dịch A cần xác định hàm lượng hay nồng độ được gọi là dung dịch cần chuẩn. Thuốc thử R đã biết nồng độ chính xác và được

dùng để xác định nồng độ của dung dịch A được gọi là dung dịch tiêu chuẩn (dung dịch chuẩn).

4.1.2. Các khái niệm

❖ ***Điểm tương đương***: Là thời điểm tại đó thuốc thử R tác dụng vừa đủ với dung dịch cần chuẩn A. Có nghĩa là thời điểm mà chất A tác dụng với chất chuẩn R tương đương về mặt hóa học. Như vậy, để phép chuẩn độ chính xác điều quan trọng là phải biết được lúc nào phản ứng giữa A và R xảy ra hoàn toàn, tức là biết được ***điểm tương đương***. Tuy nhiên điểm tương đương hoàn toàn mang ý nghĩa lý thuyết, bởi vì trong thực tế rất khó biết được thời điểm này.

Việc sử dụng chất chỉ thị chỉ có thể xác định được thời điểm sát điểm tương đương.

Trong phân tích thể tích, còn có thể xác định được điểm tương đương thông qua phép đo một số đại lượng hóa lý như điện thế, độ dẫn điện, mật độ dòng,…Các phương pháp này được xếp vào nhóm phương pháp phân tích dụng cụ.

❖ ***Chất chỉ thị hóa học:*** Đa số là những chất cho vào dung dịch chuẩn độ để nhằm mục đích báo cho ta biết thời điểm dừng chuẩn độ. Chỉ thị sẽ phát tín hiệu bằng sự biến đổi màu sắc, trạng thái…của dung dịch. Trong thực tế chỉ thị chỉ phát tín hiệu tại thời điểm sát trước và sau điểm tương đương. Người ta thường dùng một số loại chỉ thị sau:

- Chỉ thị màu: có thể dùng chỉ thị đơn (một chất) hoặc chỉ thị hỗn hợp (gồm 2 đến 3 chất). Cách dùng cũng thay đổi: có thể cho vào bình chuẩn độ (chỉ thị nội) hoặc để ngoài bằng cách lấy dung dịch phản ứng cho tác dụng với chỉ thị (chỉ thị ngoại).

- Chỉ thị đục: tạo kết tủa

- Chỉ thị huỳnh quang: phát sáng hoặc tắt sáng

Có trường hợp không cần dùng chỉ thị vì bản thân dung dịch chuẩn là chỉ thị.

❖ ***Điểm cuối chuẩn độ:*** Là thời điểm tại đó ta dừng chuẩn độ hay ngừng cho thuốc thử R. Việc dừng chuẩn độ là dựa vào sự phát tín hiệu của chỉ thị. Như đã nói ở trên chỉ thị phát tín hiệu có thể trước và sau điểm tương đương. Vì vậy, điểm cuối chuẩn độ có thể trước hoặc sau điểm tương đương, tức là phép chuẩn độ đã gặp phải sai số.

❖ ***Sai số chuẩn độ:*** Trong quá trình chuẩn độ, chỉ thị phát tín hiệu thường không trùng với điểm tương đương nên điểm cuối chuẩn độ sẽ lệch so với điểm tương đương. Tức là số đương lượng gam của chất cần

xác định chỉ xấp xỉ bằng số đương lượng gam của thuốc thử R ($eq_R \approx eq_A$), như vậy phép chuẩn độ đã gặp phải sai số.

Biểu thức tính sai số được biểu diễn:V_{eq}

$$q\% = \frac{V_f - V_{eq}}{V_{eq}} \times 100\%$$

Trong đó:

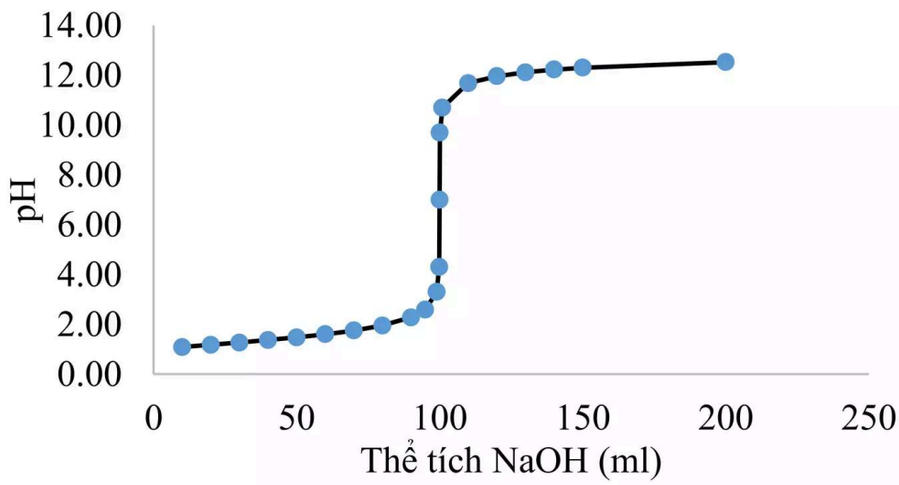
- V_{eq}: Thể tích dung dịch chuẩn độ tại thời điểm tương đương.

- V_f: Thể tích dung dịch chuẩn độ tại thời điểm chỉ thị phát tín hiệu (tức là điểm cuối chuẩn độ).

Như vậy do V_f có thể tích lớn hơn hoặc bé hơn V_{eq} nên sai số sẽ có giá trị dương hoặc âm.

Khi giá trị sai số dương tức là cho ta biết sai số gặp phải khi kết quả xác định lớn hơn so với lý thuyết, ngược lại khi sai số có giá trị âm tức là sai số gặp phải khi giá trị xác định bé hơn so với lý thuyết. Tùy vào yêu cầu của phép xác định mà sai số gặp phải có thể nằm trong phạm vi cho phép là ± 0,1% hoặc ± 0,2%.

❖ ***Đường cong chuẩn độ:*** Là đồ thị biểu diễn thể tích thuốc thử hay nồng độ thuốc thử cho vào (thông thường là biểu diễn sự phụ thuộc của thể tích thuốc thử) trong quá trình định phân và một đại lượng có liên quan đến nồng độ hay hàm lượng của chất nghiên cứu như pH (Hình 4.1) (trong chuẩn độ acid base); thế điện cực E (trong chuẩn độ oxy hóa - khử)… Dựa vào đường cong chuẩn độ cho phép ta chọn chỉ thị thích hợp nhằm mục đích gặp sai số là nhỏ nhất.



Hình 4.1. *Đường cong chuẩn độ 100,0 ml HCl 0,100M bằng NaOH 0,100M*

❖ ***Bước nhảy chuẩn độ:*** Khi biểu diễn sự phụ thuộc của thuốc thử R theo chất cần định lượng A qua các đại lượng liên quan như đã nói ở phần đường cong chuẩn độ, ta sẽ thấy trên đồ thị xuất hiện một đoạn thẳng gần như song song với trục tung. Tại thời điểm đó ta thấy rằng: có sự thay đổi rất bé thể tích của thuốc thử R hay nồng độ thuốc thử R nhưng có sự thay đổi lớn (đột ngột) các giá trị liên quan đến chất phân tích A.

Bước nhảy chuẩn độ là khoảng giá trị pH được giới hạn tại thời điểm thiếu và thừa 0,1% (0,2%, 0,5% hay 1%... – đây là giá trị sai số chỉ thị cho phép có thể mắc phải của phép chuẩn độ) thể tích thuốc thử cho vào khi chuẩn độ. Điểm tương đương bao giờ cũng nằm trong bước nhảy này vì thế dựa vào bước nhảy cho phép chúng ta chọn chỉ thị một cách rộng rãi hơn. Khi sự đổi màu của chỉ thị (màu dừng chuẩn độ) có pH nằm trong bước nhảy pH này, nghĩa là sai số do chỉ thị của phép chuẩn nằm trong giới hạn sai số cho phép.

4.2. YÊU CẦU CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC DÙNG TRONG CHUẨN ĐỘ

Những phản ứng hóa học dùng trong phản ứng chuẩn độ cần thỏa mãn các yêu cầu sau:

(1) Thuốc thử đã chọn phải phản ứng hoàn toàn với chất cần định lượng theo phương trình phản ứng hóa học, nghĩa là theo tỷ lệ hợp thức đã xác định.

(2) Phản ứng phải diễn ra nhanh (tốc độ đủ lớn), với các phản ứng xảy ra chậm, cần làm tăng tốc độ phản ứng bằng cách đun nóng hoặc thêm chất xúc tác thích hợp.

(3) Phản ứng phải chọn lọc, nghĩa là thuốc thử được dùng làm dung dịch chuẩn khi chuẩn độ chỉ có thể phản ứng với chất cần định lượng, không phản ứng với bất kỳ chất nào khác (phản ứng phụ) trong dung dịch phân tích. Trong dung dịch không được có mặt các chất gây trở ngại cho phản ứng chính hoặc gây khó khăn cho việc xác định điểm tương đương.

(4) Phải có chỉ thị thích hợp để xác định được điểm tương đương của phản ứng chuẩn độ với sai số chấp nhận được.

Những yêu cầu đối với phản ứng dùng trong chuẩn độ kể trên đã làm hạn chế phạm vi ứng dụng của phân tích thể tích. Tuy nhiên, với sự phát triển không ngừng của khoa học, phạm vi ứng dụng ngày càng được mở rộng nhờ việc sử dụng các phản ứng mới và các phát hiện chất chỉ thị mới.

4.3. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

Cơ sở để phân loại các phương pháp phân tích thể tích là phản ứng hóa học xảy ra giữa chất cần xác định A với thuốc thử R thuộc loại phản ứng nào? Từ đây người ta chia phương pháp phân tích thể tích theo các loại phản ứng đó.

4.3.1. Phương pháp acid base

Là phương pháp dựa trên phản ứng trung hòa giữa acid và base

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

Phương pháp acid base cho phép xác định được lượng các acid (bằng phép đo kiềm) hoặc lượng các base (bằng phép đo acid), ngoài ra nó còn cho phép xác định hàng loạt các chất có liên quan đến phản ứng acid base.

4.3.2. Phương pháp oxy hóa khử

Phương pháp này dựa trên phản ứng oxy hóa khử tương ứng với sự trao đổi electron giữa hai chất: một chất cho một hoặc nhiều electron, chất thứ hai nhận electron.

Ví dụ: Định lượng $FeCl_3$ bằng dung dịch thiếc

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$

4.3.3. Phương pháp chuẩn độ tạo phức

Là phương pháp chủ yếu nhằm định lượng các kim loại bằng thuốc thử là dạng acid amino polycarboxylic do tạo phức chất. Trong đó có thuốc thử quan trọng là etylen diamin tetra acetic (EDTA).

4.3.4. Phương pháp chuẩn độ kết tủa

Phương pháp này dựa trên sự tương tác của chất xác định A với thuốc thử R mà phản ứng xảy ra là phản ứng tạo hợp chất ít tan. Một trong những phương pháp quan trọng đó là phương pháp đo bạc, tức là dùng dung dịch $AgNO_3$ làm thuốc thử để tạo kết tủa với các ion halogen và một số anion khác.

4.4. TÍNH KẾT QUẢ TRONG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ

Trong phương pháp thể tích, thường kết thúc chuẩn độ tại lân cận điểm tương đương, nồng độ các chất được tính từ kết quả chuẩn độ.

Có thể tính theo định lượng hợp thức hoặc theo quy tắc đương lượng. Dưới đây sẽ trình bày cách tính kết quả trong phương pháp chuẩn độ theo quy tắc đương lượng.

Có hai trường hợp thường gặp:

- Chuẩn độ V_a ml dung dịch chất cần xác định A có nồng độ N_a (N_a chưa biết) bằng dung dịch chuẩn B có nồng độ N_b tới điểm tương đương cần V_b ml dung dịch B, theo định luật đương lượng ta có:

$$V_aN_a = V_bN_b \qquad (4.1)$$

Từ công thức trên tính được nồng độ đương lượng chất cần xác định.

$$N_a = \frac{V_bN_b}{V_a} \qquad (4.2)$$

Từ đây có thể tính được lượng chất A và chuyển đổi thành các loại nồng độ khác.

Ví dụ 4.1

Tính lượng CH_3COOH nguyên chất có trong 1 lít dung dịch acid acetic, biết rằng định lượng 25,00 ml dung dịch này tiêu thụ hết 20,00 ml NaOH 0,1120N.

Giải:

V_a = 25,00 ml $\quad E_A = M/1 = 60$

V_b = 20,00 ml $\quad N_b = 0,1120$

$$N_a = \frac{V_bN_b}{V_a} = \frac{(20,00\ ml)(0,1120N)}{25,00\ ml} = 0,0896N$$

C(g/L) = 0,0896 × 60 = 5,376 g/L

- Cân a gam chất B hòa tan thành dung dịch rồi chuẩn độ hết V_a ml dung dịch chất A có nồng độ N_a (N_a chưa biết), ta có:

$$\frac{a}{E_B} \times 1000 = N_aV_a \qquad (4.3)$$

Hay:

$$N_a = \frac{a}{V_a \times E_B} \times 1000 \qquad (4.4)$$

Trong đó, chất B là chất gốc tinh khiết, chất A là chất cần định lượng.

Ví dụ 4.2

Tính nồng độ đương lượng dung dịch KOH nếu 0,548 g chất kali hydrocarbonate ($KHCO_3$) phản ứng vừa đủ với 25,51 ml dung dịch KOH?

Giải:

$V_a = 25,51$ ml $\quad N_a = ?$

$a = 0,5480$ g $\quad E_B = 100,0$ g/eq

$$N_a = \frac{a \times 1000}{E_B V_a} = \frac{0,5480 \times 1000}{100,0 \times 25,51} = 0,2148 \text{ N}$$

Ví dụ 4.3

Chuẩn độ 0,2121 g Na_2CO_3 (106,00 g/mol) tinh khiết thì hết 43,31 ml $KMnO_4$. Tính nồng độ mol của dung dịch $KMnO_4$.

Giải:

$V_a = 43,31$ ml $\quad N_a = ?$

$a = 0,2121$ g $\quad E_B = 106,00/2$ g/eq

$$N_a = \frac{a \times 1000}{E_B V_A} = \frac{0,2121 \times 2 \times 1000}{106,00 \times 43,21} = 0,0926 \text{ N}$$

$C_M(KMnO_4) = N/5 = 0,0926/5 = 0,0185$ M.

4.5. CÁCH PHA CHẾ DUNG DỊCH CHUẨN

Dung dịch chuẩn hay còn gọi là thuốc thử có nồng độ (hay độ chuẩn) đã biết chính xác và được dùng để chuẩn độ dung dịch cần xác định trong các phương pháp phân tích thể tích. Do đó, kết quả phân tích sẽ phụ thuộc vào độ chính xác của nồng độ dung dịch chuẩn. Để pha dung dịch chuẩn từ chất rắn thì có hai phương pháp như sau:

(1) *Phương pháp trực tiếp*: Điều chế dung dịch chuẩn từ chất gốc bằng cách dùng cân phân tích cân một lượng chính xác chất gốc, hòa tan trong một dung môi thích hợp và pha loãng trong bình định mức đến thể tích chính xác. Từ lượng cân đã lấy và thể tích dung dịch thu được, ta tính nồng độ hay độ chuẩn của dung dịch đã pha.

Ví dụ: Để pha chế 1 lít dung dịch gốc $KHCO_3$ 0,100M ta cần cân $100,11 \times 0,100 = 10,011$ g chất đó hòa tan và định mức thành 1 lít dung dịch.

Trong hóa học, số lượng chất gốc có hạn do phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

- Độ tinh khiết cao, nghĩa là không chứa các tạp chất khác làm ảnh hưởng đến độ chính xác của phân tích (không vượt quá 0,05 – 0,10%).

- Thành phần của chất phải ứng đúng với công thức phân tử.

  Ví dụ như các tinh thể ngậm nước phải chứa lượng nước ứng đúng với công thức.

- Chất phải bền khi bảo quản ở trạng thái rắn cũng như ở trạng thái dung dịch, vì nếu bị phân hủy thì thành phần của nó bị thay đổi, không ứng đúng công thức.

- Có khối lượng phân tử đủ lớn (càng lớn càng tốt) để hạn chế sai số tương đối khi cân mẫu (sai số < 0,1%).

Một số chất gốc như: $KHCO_3$, C_6H_5COOH, $Na_2B_4O_7.10H_2O$, $C_2H_2O_4.2H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, ...

(2) *Phương pháp so với mẫu chuẩn*: Nếu một dung dịch được pha từ chất rắn không thỏa mãn các yêu cầu của chất gốc thì dung dịch đó cần phải chuẩn lại bằng các dung dịch chuẩn điều chế từ chất gốc để xác định nồng độ chính xác. Đầu tiên điều chế dung dịch chất đó có độ chuẩn sao cho gần với độ chuẩn cần thiết. Sau đó chuẩn độ dung dịch này bằng dung dịch chuẩn đã được điều chế từ chất gốc. Dựa theo định luật đương lượng để tính toán nồng độ của dung dịch.

Ví dụ: NaOH rắn dễ hút nước, dễ bị carbonate hóa, không đạt yêu cầu của chất gốc. Để pha dung dịch chuẩn NaOH, cần tính lượng cân cần lấy và cân một lượng NaOH như đã tính, hòa tan thành dung dịch có nồng độ gần đúng. Dùng dung dịch chuẩn acid oxalic để xác định lại nồng độ của NaOH vừa được pha chế.

4.6. HỆ SỐ HIỆU CHỈNH

Trong quá trình tiến hành định lượng, ta còn dùng hệ số hiệu chỉnh để tính toán kết quả. Hệ số hiệu chỉnh chứng tỏ nồng độ thực của dung dịch lớn hơn hay nhỏ hơn nồng độ lý thuyết bao nhiêu lần.

$$K_{cor} = \frac{C_{rel}}{C_{theo}} \text{ hay } K_{cor} = \frac{T_{rel}}{T_{theo}} \qquad (4.4)$$

Trong đó: K_{cor} là hệ số hiệu chỉnh. C_{rel}, T_{rel} lần lượt là nồng độ mol (hoặc nồng độ đương lượng) và độ chuẩn thực tế của dung dịch. C_{theo}, T_{rel} lần lượt là nồng độ mol (hoặc nồng độ đương lượng) và độ chuẩn của dung dịch được tính theo lý thuyết.

Tính hệ số hiệu chỉnh khi pha các dung dịch chuẩn theo một trong hai phương pháp sau đây:

Nếu cân một lượng chất gốc, tính K theo công thức:

$$K_{cor} = \frac{a}{V \times T_{theo}} \qquad (4.5)$$

a: lượng cân chất gốc

T_{theo}: độ chuẩn lý thuyết của dung dịch tính theo chất gốc

V: Thể tích dung dịch cần định lượng

Trong công thức này, a/V chính là độ chuẩn thực (T_{rel}), ta lại có công thức (4.4).

Nếu lấy một thể tích dung dịch gốc, tính K theo công thức:

$$K_{cor} = \frac{V_0}{V} \times K_{cor}^0 \qquad (4.6)$$

V_0: thể tích dung dịch gốc

V: thể tích dung dịch cần định lượng

K_{cor}^0: hệ số hiệu chỉnh của dung dịch gốc

Trong thực hành phân tích, dùng hệ số hiệu chỉnh có nhiều lợi ích. Thật vậy, khi pha dung dịch gốc từ một chất gốc, bao giờ cũng phải tính toán trước lượng lý thuyết (a_{theo}) của chất gốc. Khi cân vì lý do nào đó có thể lượng cân thực tế (a_{rel}) chỉ xấp xỉ bằng a_{theo}, tính được K_{cor} như sau:

$$K_{cor} = \frac{C_{rel}}{C_{theo}} = \frac{a_{rel}}{a_{theo}}$$

Và có thể tính nhanh nồng độ thực của dung dịch gốc:

$C_{rel} = C_{theo}.K_{cor}$

Ví dụ 4.4

Pha dung dịch natri tetraborate xấp xỉ 0,1000 N bằng cách cân chính xác 18,8689 g hòa tan trong nước và định mức thành 1 lít dung dịch. Sau đó dùng 24,80 ml dung dịch này để chuẩn độ dung dịch HCl thì tiêu tốn hết 25,20 ml HCl.

Giải:

$$E_{Na_2B_4O_7.10H_2O} = 190{,}71$$

- Tính hệ số hiệu chỉnh của $Na_2B_4O_7.10H_2O$:

$$K_{cor} = \frac{a_{rel}}{a_{theo}} = \frac{18{,}8689}{19{,}0710} = 0{,}9894$$

- Tính N_{HCl}, ta có V_A = 24,80 ml và V_B = 25,20 ml

$$N_{HCl} = \frac{N_A V_A K_{cor}}{V_B} = \frac{0{,}1000 \times 24{,}80 \times 0{,}9894}{25{,}20} = 0{,}09737 \text{ N}$$

Các dung dịch chuẩn sau một thời gian bảo quản, do nhiều yếu tố ảnh hưởng, nồng độ bị thay đổi đi. Mỗi khi sử dụng lại, cần kiểm tra nồng độ, lúc đó không nhất thiết phải điều chỉnh cho đúng 0,1N mà có thể ghi nồng độ lý thuyết kèm theo K_{cor}, ví dụ HCl 0,1000 N, K_{cor} = 0,998.

4.7. KỸ THUẬT CHUẨN ĐỘ

4.7.1. Kỹ thuật chuẩn độ trực tiếp

Kỹ thuật chuẩn độ trực tiếp là chất cần định lượng phản ứng trực tiếp với dung dịch chuẩn. Phương pháp chuẩn độ đơn giản nhất là nhỏ từng giọt dung dịch chuẩn B từ burette vào một thể tích xác định dung dịch hay một lượng cân xác định chất A đã hòa tan trong dung môi thích hợp. Khi phản ứng kết thúc, ghi thể tích dung dịch chuẩn B đã dùng để phản ứng với chất cần định lượng A, từ kết quả này có thể tính được hàm lượng của A.

Phản ứng chuẩn độ: $A + B \rightarrow E + F$

Theo định luật đương lượng: $eq_A = eq_B$

Ví dụ 4.5

Chuẩn độ 50,00 ml $Na_2C_2O_4$ 0,1052 N thì hết 38,75 ml dung dịch $KMnO_4$.

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

Tính nồng độ mol của dung dịch $KMnO_4$.

Giải

$$(V \times N)_{MnO_4^-} = (V \times N)_{C_2O_4^{2-}}$$

$$50{,}00 \times 0{,}1052 = 38{,}75 \times N_{MnO_4^-} \rightarrow N_{MnO_4^-} = 0{,}135742 \text{ N}$$

$$C_M(MnO_4^-) = \frac{N_{MnO_4^-}}{5} = 0{,}02715 \text{ M}$$

4.7.2. Kỹ thuật chuẩn độ ngược hay chuẩn độ thừa trừ

Chuẩn độ này áp dụng trong trường hợp không thể thực hiện chuẩn độ trực tiếp. Bằng cách thêm một thể tích dư chính xác dung dịch chuẩn B vào một thể tích xác định dung dịch hay một lượng cân xác định chất A cần phân tích đã hòa tan trong dung môi thích hợp. Khi phản ứng kết thúc, lượng dư thuốc thử B không tham gia phản ứng được chuẩn độ bằng dung dịch thuốc thử hỗ trợ C khác, đã biết nồng độ chính xác.

$$A + B_{dư} \rightarrow P + Q$$

Phản ứng chuẩn độ: $B + C \rightarrow E + F$

Theo định luật đương lượng: $eq_B = eq_C$

$$eq_{Bdư} = eq_A + eq_C$$

Ví dụ 4.6

100 ml nước suối đã được xử lý để chuyển tất cả sắt trong mẫu về Fe^{2+}. Thêm 25,00 ml dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,002107 M vào xảy ra phản ứng:

$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

Lượng $K_2Cr_2O_7$ dư được chuẩn độ ngược bằng dd Fe^{2+} 0,00979 M hết 7,47 ml. Tính nồng độ mol của sắt trong mẫu nước suối.

Giải

Ta có: $N_{K_2Cr_2O_7} = C_M \times 6 = 0{,}002107 \times 6 = 0{,}012642$ N

$N_{Fe^{2+}} = C_M = 0{,}00979$ N

Lượng $K_2Cr_2O_7$ dư được chuẩn độ ngược bằng Fe^{2+}nên: $(V \times N)_{K_2Cr_2O_7, dư} = (V \times N)_{Fe^{2+}}$

$$V_{K_2Cr_2O_7, dư} = \frac{7{,}47 \times 0{,}00979}{0{,}012642} = 5{,}78479 \text{ ml}$$

Thể tích $K_2Cr_2O_7$ đã phản ứng với Fe^{2+} trong 100 ml nước suối là:

25,00 – 5,785 = 19,21521 ml

Theo định luật đương lượng ta có: $(V \times N)_{K_2Cr_2O_7} = (V \times N)_{Fe^{2+}}$

$$N_{Fe^{2+}} = \frac{19{,}215 \times 0{,}012642}{100} = 0{,}002429 \text{ N}$$

$$C_M(Fe^{2+}) = N_{Fe^{2+}} = 0{,}002429 \text{ M}$$

4.7.3. Kỹ thuật chuẩn độ thế

Cho chất cần định lượng A tác dụng với lượng thuốc thử B thích hợp để tạo ra sản phẩm E. Sau đó chuẩn độ E bằng một thuốc thử khác C, dựa vào thể tích và nồng độ C để tính A.

$$A + B \rightarrow E + F$$

Phản ứng chuẩn độ: $E + C \rightarrow P + Q$

Theo định luật đương lượng: $eq_A = eq_B = eq_C$

Người ta dùng phương pháp này khi chất cần định lượng không phản ứng với dung dịch chuẩn nên cần có một chất trung gian.

Ví dụ: Dung dịch natri thiosulphate là một chất khử được dùng để chuẩn độ các chất oxy hóa yếu như iod nhưng không thể chuẩn độ được các chất oxy hóa mạnh như $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$. Vì vậy, trước hết cho $K_2Cr_2O_7$ tác dụng với thuốc thử trung gian KI trong môi trường acid để giải phóng iod.

$$K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 + 6KI \rightarrow 3I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

Chuẩn độ iod giải phóng ra bằng dung dịch chính $Na_2S_2O_3$ thì có thể tính ra lượng $K_2Cr_2O_7$.

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

Ví dụ 4.7

Hòa tan 0,5145 g $K_2Cr_2O_7$ bằng một lượng acid thích hợp, thêm lượng dư KI vào để phản ứng xảy ra hoàn toàn. Lượng I_2 giải phóng ra được chuẩn độ bằng $Na_2S_2O_3$ thì hết 40,0 ml. Tính nồng độ đương lượng của $Na_2S_2O_3$.

Giải

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6I^- \rightarrow 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

$$\frac{m_{K_2Cr_2O_7}}{E} \times 1000 = (V \times N)_{I_2} = (V \text{ x } N)_{S_2O_3^{2-}}$$

$$\frac{0,5149}{294/6} \times 1000 = (40,0 \text{ x } N)_{S_2O_3^{2-}}$$

$$\rightarrow N_{S_2O_3^{2-}} = 0,263 \text{ N}$$

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

4.1. Trình bày nguyên tắc của phương pháp phân tích thể tích.

4.2. Phân biệt điểm tương đương và điểm kết thúc, dung dịch gốc và dung dịch chuẩn gốc.

4.3. Giải thích vai trò của chất gốc trong phương pháp chuẩn độ, các yêu cầu cần đáp ứng của một chất gốc.

4.4. Nêu ví dụ minh họa các kỹ thuật chuẩn độ.

4.5. Hòa tan 0,8040 g quặng sắt trong acid. Sắt trong dung dịch được khử về Fe^{+2} và chuẩn độ bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,02242 M thì hết 47,22 ml. Tính:

a. % Fe (55,847 g/mol)

b. % Fe_3O_4 (231,54 g/mol)

4.6. Hòa tan 0,2856 g $Na_2C_2O_4$ vào nước, thêm H_2SO_4 loãng và 45,12 ml dung dịch $KMnO_4$. Lượng $KMnO_4$ dư phản ứng vừa đủ với 1,74 ml $H_2C_2O_4$ 0,1032 N.

a. Trên đây đã sử dụng kỹ thuật chuẩn độ gì?

b. Tính nồng độ đương lượng dung dịch $KMnO_4$. (KLNT của Na = 23; C = 12; O = 16).

4.7. Thêm 50,0 ml dung dịch HCl vào 0,100M vào 0,500 g mẫu chứa Na_2CO_3. Đun sôi dung dịch để đuổi khí CO2 ra khỏi dung dịch phản ứng. Lượng HCl dư trong dung dịch được chuẩn độ với dung dịch NaOH 0,100M thì hết 5,6 ml. Tính phần trăm Na_2CO_3 trong mẫu.

4.8. Để xác định hàm lượng khí CO trong khí gas, người ta cho 2,03 lít mẫu khí gas đi qua I_2O_5 dạng bột đun nóng ở 150^0C. Phản ứng diễn ra như sau:

$$I_2O_5(\text{rắn}) + 5CO(\text{khí}) \rightarrow 5CO_2(\text{khí}) + I_2(\text{hơi})$$

Iod giải phóng được hấp thụ vào 8,25 ml dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,01101 M. Lượng $Na_2S_2O_3$ dư được chuẩn lại với dung dịch iod 0,00947 M hết 3,49 ml.Hãy tính hàm lượng (mg) khí CO (M = 28) trong 1 lít khí gas.

4.9. Một mẫu chất hữu cơ có chứa Hg. Để xác định hàm lượng Hg trong mẫu, người ta vô cơ hóa mẫu bằng HNO_3. Sau khi xử lý (pha loãng mẫu), chuẩn độ Hg(II) bằng phản ứng:

$$Hg^{2+} + 2SCN^- \rightarrow Hg(SCN)_2$$

Lượng mẫu đã lấy 3,776 g và dùng hết 21,30 ml dung dịch NH_4SCN 0,1144 M. Tính nồng độ phần trăm (w/w) Hg(II) trong mẫu.

CHƯƠNG V
PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ACID - BASE
(PHƯƠNG PHÁP TRUNG HÒA)

MỤC TIÊU

- ***Xây dựng được đường cong định phân trong các trường hợp chuẩn độ và hiểu được ý nghĩa của nó.***
- ***Nắm được nguyên tắc chọn chỉ thị màu, xác định được sai số chỉ thị của phép chuẩn độ.***
- ***Ứng dụng phương pháp chuẩn độ trung hòa để định lượng các chất có trong các đối tượng phân tích khác nhau.***

5.1. NGUYÊN TẮC CỦA PHƯƠNG PHÁP TRUNG HÒA

Chuẩn độ acid – base là phương pháp dựa trên phản ứng cho nhận proton giữa acid và base (phản ứng trung hòa). Phương trình hóa học xảy ra trong dung dịch là tương tác của ion H^+ với ion OH^- tạo thành H_2O.

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \text{ hay } H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

Các phản ứng dùng trong phương pháp này phải thỏa mãn các yêu cầu của phản ứng dùng trong phân tích thể tích.

Trong quá trình chuẩn độ, nồng độ H^+ và OH^- thay đổi, tức là pH của dung dịch thay đổi. Tại điểm tương đương có sự thay đổi đột ngột pH của dung dịch và ta thu được dung dịch có pH nhất định ở vùng acid, trung tính hoặc kiềm. Thường khi đạt điểm tương đương không có những biến đổi có thể quan sát được. Vì vậy người ta có thể cho thêm vào dung dịch định lượng những chất gọi là chất chỉ thị có màu sắc thay đổi ở lân cận điểm tương đương để nhận ra được thời điểm ngừng chuẩn độ và kết thúc quá trình chuẩn độ.

Về mặt lý thuyết, khi nghiên cứu một phép chuẩn độ tức là nghiên cứu đầy đủ các khâu: xây dựng đường cong chuẩn độ, chỉ thị cho phép chuẩn độ và từ đó xây dựng phương trình tính sai số.

Như đã nói, một vấn đề quan trọng trong phân tích thể tích là phải chọn chất chỉ thị thích hợp sao cho điểm kết thúc chuẩn độ càng gần sát điểm tương đương càng tốt. Để làm được điều đó cần nghiên cứu đầy đủ đặc tính của chất chỉ thị.

5.2. CHỈ THỊ TRONG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ACID – BASE

5.2.1. Khái niệm

Chất chỉ thị trong phương pháp trung hòa (còn gọi là chỉ thị pH) là những chất mà màu của nó thay đổi cùng với sự thay đổi pH của dung dịch. Màu của chất chỉ thị thay đổi một khoảng giá trị pH hẹp, khoảng pH này phụ thuộc vào tính chất của chỉ thị chứ không phụ thuộc vào các chất phản ứng với nhau. Các yêu cầu đối với chỉ thị:

- Màu của chỉ thị phải khác rõ trong những giá trị pH gần nhau, ví dụ chỉ thị methyl da cam trong dung dịch có pH bé hơn hoặc bằng 3,1 thì dung dịch có màu đỏ, thêm dần base vào đến khi dung dịch đạt pH = 4,4 thì dung dịch có màu vàng.
- Sự đổi màu của chất chỉ thị cần phải xảy ra rõ ràng trong một khoảng pH nhỏ.
- Màu của chất chỉ thị càng đậm càng tốt.
- Lượng kiềm hay acid thêm vào để làm thay đổi màu của chỉ thị càng ít càng tốt để khỏi ảnh hưởng kết quả định phân.
- Sự biến đổi màu phải thuận nghịch với sự biến đổi pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ.

Do những yêu cầu trên nên đã hạn chế việc sử dụng chất chỉ thị acid – base, số chất chỉ thị sử dụng rộng rãi nhất hiện nay không quá 20 chất. Hầu hết các chỉ thị là những acid hoặc base hữu cơ yếu và màu của hai dạng acid và base liên hợp của chất chỉ thị phải khác nhau. Theo thuyết ion mang màu về chỉ thị thì sự thay đổi màu của chất chỉ thị được gây nên bởi sự kết hợp hoặc tách các ion H^+ từ các phân tử của chúng kèm theo sự thay đổi cấu tạo phân tử.

Việc lựa chọn đúng chất chỉ thị có ý nghĩa rất quan trọng trong phép định phân. Để lựa chọn chính xác chất chỉ thị thì phải biết rõ khoảng đổi màu của chỉ thị.

5.2.2. Khoảng pH chuyển màu của chỉ thị acid – base

Khoảng pH chuyển màu của chỉ thị là khoảng pH mà tại đó chất chỉ thị đổi màu.

Sự thay đổi màu của dung dịch chất chỉ thị khi chuẩn độ, có liên quan tới sự tăng hoặc giảm nồng độ các ion H^+ hay OH^-, tức là phụ thuộc hoàn toàn vào đại lượng pH của dung dịch chuẩn độ.

Chẳng hạn nếu thêm 2-3 giọt chỉ thị methyl da cam vào dung dịch kiềm (NaOH, KOH) thì dung dịch có màu vàng. Khi thêm acid vào dung

dịch này thì pH của dung dịch giảm xuống, bằng thực nghiệm người ta xác định được rằng: khi pH = 3,1 thì dung dịch có màu đỏ, ngược lại nếu thêm vào dung dịch (màu đỏ) một lượng kiềm từ từ thì khi đạt được giá trị pH bằng 4,4 dung dịch lại có màu vàng. Từ thực nghiệm đó có thể nhận xét được rằng: trong khoảng pH bằng 3,1 đến 4,4 có sự thay đổi màu của chỉ thị methyl da cam.

Bằng thí nghiệm tương tự với phenolphthalein ta thu được pH chuyển màu là 8,3 – 10,0.

Vậy khoảng giữa hai giá trị pH trong đó xảy ra sự thay đổi màu sắc của chỉ thị được gọi là sự chuyển màu.

Người ta có thể xác định khoảng chuyển màu của một chỉ thị dựa vào cân bằng phân ly của chỉ thị. Xét chỉ thị dạng HInd.

$HInd \rightleftharpoons H^+ + Ind^-$ K

$$[H^+] = \frac{K \times [HInd]}{[Ind^-]}$$

Lấy logarit các số hạng ở hai vế của biểu thức trên:

$$\lg[H^+] = \lg K + \lg\frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$, đặt p = -lg

Ta có: $pH = pK + \lg\frac{[Ind^-]}{[HInd]}$

Chú ý: dấu [ ] là biểu diễn nồng độ cân bằng của hai dạng tức là chấp nhận hệ số hoạt độ f = 1. Vì K là hằng số phân ly và là giá trị không đổi đối với mỗi chỉ thị ở tại một nhiệt độ xác định vì thế màu của chỉ thị sẽ phụ thuộc vào tỷ số nồng độ của hai dạng có màu Ind^- và HInd, và tỷ số này sẽ thay đổi theo pH.

Thực nghiệm cho thấy rằng khi hai dung dịch chứa hai dạng màu khác nhau thì mắt thường của chúng ta chỉ có thể phân biệt được hai dạng màu riêng biệt khi tỷ lệ nồng độ trong dung dịch của dạng này và dạng kia lớn hơn nhau gấp 10 lần (tuy nhiên giá trị này là giá trị lớn nhất cần có, trong một số trường hợp tùy thuộc màu của hai dạng mà tỷ số có thể nhỏ hơn).

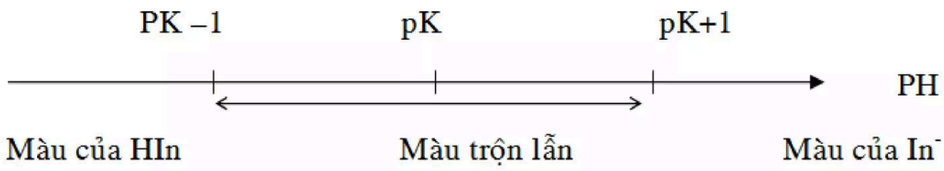
Trong khu vực $1/10 < \frac{[Ind^-]}{[HInd]} < 10$ thì mắt chúng ta có thể nhìn thấy màu trung gian của cả hai dạng, như vậy khoảng pH chuyển màu sẽ là:

$pK + \lg 1/10 < pH < pK + \lg 10$

Hay $pK - 1 < pH < pK + 1$

Ví dụ đối với chỉ thị methyl da cam khoảng chuyển màu từ 3,1 – 4,4, nghĩa là ở khoảng giá trị pH > 4,4, mắt chúng ta chỉ thấy màu vàng của dạng base (Ind^-) và ở pH < 3,1 thì chỉ thấy màu đỏ của dạng acid (HInd) và dĩ nhiên ở khoảng giữa hai giá trị đó chúng ta sẽ nhận thấy màu trung gian là da cam.

Vậy khoảng giá trị từ pK – 1 đến pK + 1 được gọi là khoảng chuyển màu của chỉ thị.



Chú ý: Khoảng màu tính được ở trên (pK ±1) chỉ mang tính quy ước. Đối với nhiều chất chỉ thị sự đổi màu đã xảy ra khi tỷ lệ nồng độ các dạng có màu chưa đạt tới 10, vì vậy khoảng pH chuyển màu nhỏ hơn 2 đơn vị. Ví dụ khoảng chuyển màu của methyl da cam là 3,1 – 4,4.

5.2.3. Chỉ số chuẩn độ pT của chất chỉ thị

Trong khoảng màu của chỉ thị có một giá trị pH tại đó màu thay đổi rõ nhất, tại giá trị pH này chúng ta sẽ ngừng chuẩn độ, vì vậy:

Giá trị pH tại đó phép chuẩn độ kết thúc đối với một chỉ thị được gọi là chỉ số chuẩn độ pT. Ký hiệu là pT (p = -lg).

Chỉ số chuẩn độ phụ thuộc vào chất chỉ thị và cũng phụ thuộc vào thứ tự chuẩn độ.

Cũng như khoảng chuyển màu, chỉ số pT có thể khác nhau ít nhiều giữa những người quan sát phép chuẩn độ. Vì vậy, những sinh viên chưa có kinh nghiệm phải tập quan sát để cho chỉ số pT của chính họ gần sát với giá trị pT đã được thừa nhận.

Chẳng hạn khi chuẩn độ acid HCl bằng dung dịch NaOH dùng phenolphthalein làm chỉ thị, thì màu của dung dịch sẽ chuyển từ không màu (pH ≤ 8,3) đến màu đỏ (pH ≥ 10), nhưng thực tế thì khi chuẩn độ đến pH = 9, chúng ta đã thấy rõ màu hồng và ngừng chuẩn độ. Trường hợp này pT = 9. Ngược lại khi chuẩn độ dung dịch NaOH bằng dung HCl cũng dùng chỉ thị là phenolphthalein, thì chuẩn độ từ màu đỏ (pH ≥ 10) sang không màu (pH ≤ 8,3) không thể dừng ở pT = 9 vì từ màu đỏ sang màu hồng rất khó phân biệt, nên trường hợp này pT = 8,3.

Bảng 5.1 trình bày một số chỉ thị acid – base có nhiều ứng dụng trong chuẩn độ.

5.2.4. Nguyên tắc chọn chỉ thị

Một số nguyênt tắc lựa chọn chỉ thị như sau:

- pH tương đương nằm trong khoảng chuyển màu của chỉ thị.

- Chỉ thị có pT trùng với pH tương đương hay gần sát với điểm tương đương.

- Chỉ thị có khoảng chuyển màu nằm trong bước nhảy của phép chuẩn độ.

- Chỉ thị có pT nằm trong bước nhảy của phép chuẩn độ.

Có thể chọn chỉ thị cho phép chuẩn độ dựa vào một trong các nguyên tắc trên. Các nguyên tắc chọn chỉ thị nêu trên cho thấy mức độ nghiêm ngặt của chỉ thị sẽ giảm dần theo thứ tự chọn từ trên xuống.

***Bảng 5.1**: Một số chất chỉ thị acid – base trong môi trường thường gặp*

Chất chỉ thị	Màu dạng acid	Màu dạng base	Khoảng pH chuyển màu	pKa	pT
Thymol xanh*	Đỏ	Vàng	1,2 – 2,8	1.7	2,0
Methyl da cam	Đỏ	Vàng	3,1 – 4,4	3,7	4
Bromocresol xanh	Vàng	Xanh	3,8 – 5,4	4,7	4,5
Methyl đỏ	Đỏ	Vàng	4,2 – 6,3	5,0	5,5
Bromocresol tía	Vàng	Đỏ tía	5,2 – 6,8	6,1	6,0
Bromthymol xanh	Vàng	Xanh	6,0 – 7,6	7,1	7,0
Phenol đỏ	Vàng	Đỏ	6,8 – 8,0	7,8	7,5
Cresol đỏ	Vàng	Đỏ	7,2 – 8,8	8,2	8,0
Thymol xanh*	Vàng	Xanh	8,0 – 9,6	8,9	8,5
Phenolphthalein	Không màu	Đỏ	8,3 – 10,0	9,6	9,0
Thymolphthalein	Không màu	Xanh	9,3 – 10,5	10,2	10,0
Alizarin vàng	Vàng	Da cam/Đỏ	10,1 – 12,0	11,07	11

Ghi chú: dấu (*) là chỉ thị có hai khoảng chuyển màu

5.3. CÁCH XÁC ĐỊNH ĐIỂM TƯƠNG ĐƯƠNG

Khi định phân, muốn xác định điểm tương đương phải dùng chất chỉ thị. Trong trường hợp lý tưởng, khi kết thúc định phân chất chỉ thị phải đổi màu đúng ở điểm tương đương nghĩa là pT của chỉ thị phải trùng với pH của dung dịch ở điểm tương đương. Nhưng thực tế pT không trùng với pH ở thời điểm tương đương, hoặc lớn hơn, hoặc nhỏ hơn. Do đó ta sẽ định phân thiếu hoặc thừa và sẽ dẫn đến sai số.

Như vậy để phép định phân đạt kết quả tốt nhất, sai số nằm trong phạm vi cho phép, người ta thường dùng hai phương pháp sau.

- Phương pháp vẽ đường định phân (đường cong chuẩn độ) hay là phương pháp đồ thị.

- Phương pháp tính sai số chỉ thị của phép chuẩn độ.

Khi định phân có thể tiến hành trong dung môi nước hay không nước. Ở đây chúng ta nghiên cứu các trường hợp định phân trong dung môi nước.

Sau đây chúng ta sẽ nghiên cứu phương pháp dựng đường cong chuẩn độ.

5.4. NGUYÊN TẮC XÂY DỰNG ĐƯỜNG ĐỊNH PHÂN ACID-BASE

Đối với mỗi phép chuẩn độ điều quan trọng nhất đó là chọn chỉ thị thích hợp. Để làm được điều đó cần phải xây dựng được đường cong chuẩn độ biểu diễn sự phụ thuộc của pH trong dung dịch theo lượng dung dịch chuẩn cho vào khi chuẩn độ. Đường chuẩn độ có thể xây dựng theo giá trị pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ với F_t (F_t là tỷ số giữa số đương lượng chất chuẩn với số đương lượng chất cần chuẩn) hoặc với thể tích thuốc thử cho vào.

Nếu quy ước nồng độ đương lượng và thể tích của dung dịch chuẩn (B) là C_b và V_b. Nồng độ đương lượng và thể tích của dung dịch cần xác định (A) là C_a và V_a thì F_t là:

$$F_t = \frac{C_b V_b}{C_a V_a} \qquad (5.1)$$

F_t là đại lượng không thứ nguyên, biểu thị tỷ phần chuẩn độ tại thời điểm "t" (t là chữ đầu của titation), (F_t là chữ đầu của Fraction, nghĩa là tỷ phần).

Trong tiến trình chuẩn độ, F_t tăng tuyến tính theo V_b, còn C_a, C_b, V_a bất biến.

Tại điểm tương đương ta có $V_b = V_{eq}$ thì $C_bV_{eq} = C_aV_a$ nên:

$$F_{eq} = \frac{C_bV_{eq}}{C_aV_a} = 1{,}00 \qquad (5.2)$$

tức là chất A cần xác định trong bình tam giác (erlen) đã được chuẩn độ 100%.

Khi dung dịch đột ngột đổi màu, phép chuẩn độ kết thúc và ghi $V_b = V_f$. Đó là điểm cuối của phản ứng chuẩn độ. Thường thấy V_f không trùng khớp với V_{eq}, nghĩa là F_f khác 1,00, gây ra sai số chỉ thị.

Khi $V_b < V_{eq}$ nên $F_f < 1{,}00$, nghĩa là chất X chưa chuẩn độ hết. Tiến trình chuẩn độ đã kết thúc trước điểm tương đương.

Khi $V_b > V_{eq}$ nên $F_f > 1{,}00$, nghĩa là đã cho dư thuốc thử R. Tiến trình chuẩn độ đã kết thúc sau điểm tương đương.

Đơn giản hơn là xây dựng đường cong chuẩn độ biểu diễn sự phụ thuộc của pH trong dung dịch chuẩn độ và thể tích thuốc thử cho vào trong quá trình chuẩn độ.

Giả sử dung dịch chất nghiên cứu là acid hay base và dung dịch chuẩn là base hay acid có cùng một nồng độ xác định.

Giả sử chất cần xác định có nồng độ $C_a = 0{,}1000$ M và $V_0 = 100{,}0$ ml. Sau đó ta sẽ tính được các giá trị pH của dung dịch ứng với các thời điểm định phân:

- Trước định phân: Khi chưa thêm thuốc thử, $V_b = 0$ ml.

- Trước điểm tương đương ($V_b < V_{eq}$): giai đoạn đang định phân khi thêm thuốc thử chưa đủ lượng tương đương, giả sử khi thêm 50%, 90%, 99,9% lượng cần thiết.

- Tại điểm tương đương ($V_b < V_{eq}$): Khi thêm đúng 100% lượng thuốc thử cần thiết.

- Sau điểm tương đương ($V_b > V_{eq}$): ở giai đoạn thêm thừa thuốc thử, giả sử thừa 0,1%, 1%, 10% …

Nối các giá trị pH lại ta sẽ được một đường cong định phân.

5.5. CÁC TRƯỜNG HỢP ĐỊNH PHÂN

5.5.1. Định phân dung dịch acid mạnh bằng base mạnh hay ngược lại

Giả sử định phân 50,0 ml dung dịch HCl bằng dung dịch NaOH có cùng nồng độ 0,100 M.

5.5.1.1. Khảo sát sự biến đổi pH trong quá trình định phân

Khi định phân dung dịch HCl bằng dung dịch NaOH ta nhỏ dần dần dung dịch NaOH vào dung dịch HCl, phản ứng sẽ xảy ra như sau:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O \qquad (5.1)$$

Hay: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \quad K = 1/K_w = 10^{14}$

Bởi vì hằng số cân bằng của phản ứng khá lớn nên phản ứng chuẩn độ coi như xảy ra hoàn toàn.

Nhiệm vụ đầu tiên trong việc xây dựng đường cong chuẩn độ là tính toán thể tích NaOH cần thiết để đạt đến điểm tương đương. Tại điểm tương đương, từ phản ứng (5.1) ta có:

Số mmol HCl = Số mmol NaOH hay $C_aV_a = C_bV_b$

Trong đó C_a, V_a lần lượt là nồng độ và thể tích của acid HCl; và C_b, V_b là nồng độ và thể tích của base NaOH. Thể tích NaOH cần để đạt điểm tương đương là:

$$V_{eq} = V_b = \frac{C_aV_a}{C_b} = \frac{(0{,}100M)(50{,}0\ ml)}{0{,}100M} = 50{,}0\ ml$$

(1) Trước định phân: dung dịch phân tích là dung dịch acid mạnh, ta có:

$pH = - \lg C_{HCl} = -\lg 10^{-1} = 1$

(2) Vùng trước điểm tương đương: Ở giai đoạn này ta chưa cho đủ lượng NaOH nên dung dịch lúc đó còn lại một lượng HCl chưa định phân, đồng thời có một lượng NaCl được tạo thành. Bởi vậy pH của dung dịch được tính theo lượng HCl còn lại: $pH = - \lg C_{HCl}$ (còn lại).

Gọi V_b là thể tích dung dịch NaOH (C_b) cho vào trong quá trình định phân. Vậy nồng độ HCl dư trong dung dịch là:

$$[HCl]_{dư} = \frac{\text{số mmol HCl dư}}{\text{tổng thể tích, ml}} = \frac{C_aV_a - C_bV_b}{V_a + V_b}$$

+ Giả sử ta cho 25 ml dung dịch NaOH 0,1M (tương ứng 50% lượng NaOH cần thiết) vào 50 ml HCl 0,1M. Như vậy ta đã trung hòa được 50% lượng HCl ban đầu. Lượng acid còn lại trong dung dịch chưa được trung hòa là 50%.

$$[HCl]_{dư} = \frac{(0{,}100M)(50{,}0\ ml) - (0{,}100M)(25{,}0\ ml)}{(50{,}0+25{,}0)ml} = 3{,}3.10^{-2}\ M$$

$\rightarrow pH = -\log(3{,}3.10^{-2}) = 1{,}48$

+ Giả sử ta cho 45 ml dung dịch NaOH 0,1M (tương ứng 90% lượng NaOH cần thiết) vào 50 ml HCl 0,1M. Như vậy ta đã trung hòa được 90% lượng HCl ban đầu. Lượng acid còn lại trong dung dịch chưa được trung hòa là 10%.

$$[HCl]_{dư} = \frac{(0{,}100M)(50{,}0\ ml) - (0{,}100M)(45{,}0\ ml)}{(50{,}0+45{,}0)ml} = 0{,}53.10^{-2}\ M$$

→ pH = -log(0,53.10^{-2}) = 2,28

+ Giả sử ta cho 49,95 ml dung dịch NaOH 0,1M (tương ứng 99,9% lượng NaOH cần thiết) vào 50 ml HCl 0,1M. Như vậy ta đã trung hòa được 99,9% lượng HCl ban đầu. Lượng acid còn lại trong dung dịch chưa được trung hòa là 0,1%.

$$[HCl]_{dư} = \frac{(0{,}100M)(50{,}0\ ml) - (0{,}100M)(49{,}95\ ml)}{(50{,}0+49{,}95)ml} = 5{,}0.10^{-5}\ M$$

→ pH = -log(5,0.10^{-5}) = 4,30

(3) Tại điểm tương đương: Khi cho đúng một lượng tương đương NaOH vào dung dịch HCl thì toàn bộ HCl bị trung hòa hết tạo thành dung dịch NaCl, khi đó dung dịch là trung tính. pH được xác định dựa vào sự phân ly của nước.

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w$$

x x

$K_w = x^2$ → x = 1,00.10^{-7} M → pH = -log(1,00.10^{-7}) = 7,00

Vậy pH tại điểm tương đương trong quá trình chuẩn độ của bất kỳ base mạnh (hoặc acid) với acid mạnh (hoặc base) sẽ là 7,00 ở 25 ^{o} C

(4) Vùng sau điểm tương đương: Ở giai đoạn này, ta cho thừa NaOH và dung dịch phân tích lúc đó có dư NaOH, khi đó pH của dung dịch được tính theo lượng NaOH dư.

pH được tính theo công thức: pH = 14 + lgC_{NaOH} (thừa).

$$[NaOH]_{dư} = \frac{\text{số mol NaOH dư}}{\text{tổng thể tích}} = \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b}$$

+ Giả sử ở thời điểm ta đã cho thừa ra 0,1% so với lượng cần thiết tương ứng 50,05 ml NaOH tức là thừa ra 0,05 ml so với lượng cần thiết.

$$[OH^-]_{dư} = \frac{(0{,}100M)(50{,}05\ ml) - (0{,}100M)(50{,}0\ ml)}{(50{,}0+50{,}05)ml} = 4{,}998.10^{-5}\ M$$

→ pH = 14 + lg(4,998.10^{-5}) = 9,70

+ Giả sử ở thời điểm cho thừa ra 1,0% so với lượng cần thiết tương ứng 50,5 ml NaOH tức là thừa ra 0,5 ml so với lượng cần thiết.

$$[OH^-]_{dư} = \frac{(0{,}100M)(50{,}5\ ml) - (0{,}100M)(50{,}0\ ml)}{(50{,}0+50{,}5)ml} = 4{,}98.10^{-4}\ M$$

→ pH = 14 + lg($4{,}98.10^{-4}$) = 10,70

Có thể tóm tắt sự biến thiên pH của dung dịch trong quá trình định phân ở Bảng 5.2.

Bảng 5.2: *Định phân 50,0 ml HCl 0,100M bằng NaOH 0,100M*

%NaOH cho vào	Tính chất dung dịch	Công thức tính pH	pH	Ghi chú
0	Acid mạnh	pH = - lgC_{HCl} (thừa)	1	
50			1,48	
90			2,28	
99			3,30	
99,9			4,30	Bước nhảy chuẩn độ
100	Trung tính	pH = pOH = 7	7,00	
100,1	Base mạnh	pH = 14 + lgC_{NaOH} (thừa)	9,70	
101			10,70	
110			11,68	
150			12.30	
200			12,52	

5.5.1.2. Vẽ đường định phân

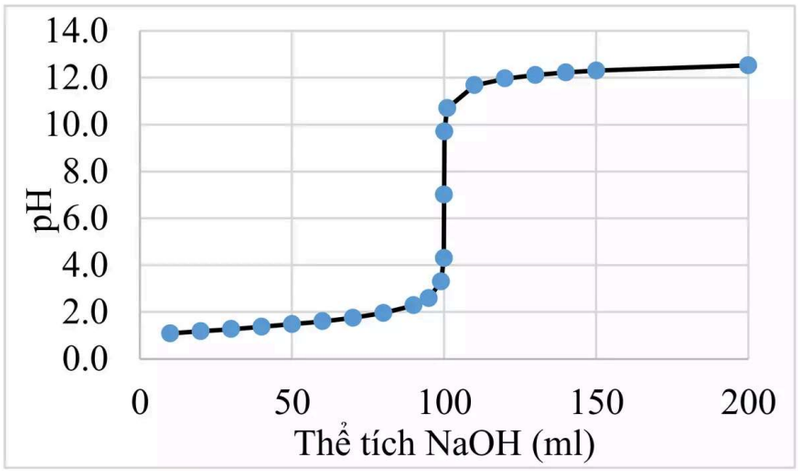
Đường cong chuẩn 50,0 ml HCl 0,100M bằng NaOH 0,100M được trình bày ở Bình 5.1. Trục tung ghi giá trị của pH từ 0 đến 14, còn trục hoành ghi lượng NaOH thêm vào (ml).

5.5.1.3. Nhận xét và chọn chỉ thị

- Điểm tương đương trùng với điểm trung tính (pH = 7,00).

- Nhìn vào sự thay đổi pH trong quá trình định phân ta thấy từ lúc ban đầu cho đến khi đã trung hòa được 99,9% lượng acid, pH của dung dịch thay đổi từ từ, chỉ thay đổi vài đơn vị pH (từ 1 đến 4). Nhưng ở giai đoạn gần đến điểm tương đương (khi thiếu và thừa ra 0,1% NaOH - ứng với sai số ± 0,1%, nghĩa là khi ta thêm thiếu hoặc thừa 0,1ml NaOH

(khoảng vài giọt) thì có sự thay đổi đột ngột của pH (đường biểu diễn trở nên dốc đứng), khoảng pH này (4,30 –9,70) gọi là bước nhảy chuẩn độ pH của đường định phân.



***Hình 5.1**: Đường cong định phân 50,0 ml HCl 0,100M bằng NaOH 0,100M*

- Từ thời điểm cho thừa 0,1ml NaOH (thừa 0,1%) trở đi thì pH của dung dịch tăng dần dần như đoạn đầu của đường định phân.

- Trong thực tế người ta thường định phân khoảng 10 hay 15ml. Như vậy bước nhảy sẽ xuất hiện tương ứng với lượng thiếu và thừa khoảng 0,1% thuốc thử hay khoảng 0,03ml NaOH (tương ứng với 1 – 2 giọt dung dịch).

- Xuất hiện bước nhảy rất có lợi cho quá trình chuẩn độ. Vì từ phương trình cơ bản của chất chỉ thị $pH = pK + \lg\frac{[In^-]}{[HIn]}$ nếu pH thay đổi đột ngột lúc thêm thừa 1 – 2 giọt dung dịch NaOH thì kéo theo tỷ số $\frac{[In^-]}{[HIn]}$ thay đổi đột ngột và do đó màu của chỉ thị thay đổi rõ rệt. Nếu không có bước nhảy thì màu của chỉ thị sẽ thay đổi chậm và từ từ đến mức không biết rõ thời điểm nào thì cần kết thúc định phân. Bước nhảy càng dài phép định phân càng chính xác.

Bước nhảy trên đường cong chuẩn độ có một ý nghĩa thực tế rất quan trọng. Tùy thuộc vào yêu cầu độ chính xác của phương pháp chuẩn độ mà bước nhảy nằm trong khoảng các giá trị của pH ứng với thời điểm thiếu hay thừa lượng thuốc thử cần thiết. Thông thường, bước nhảy nằm trong khoảng các giá trị của pH ứng với thời điểm khi còn dư 0,1% lượng

acid tự do chưa được chuẩn độ đến khi cho dư 0,1% lượng kiềm (nghĩa là sai số chỉ thị cho phép của phương pháp chuẩn độ này là ±0,1%).

Chọn chất chỉ thị để xác định điểm tương đương

Như đã biết, dùng chất chỉ thị acid – base để kết thúc định phân chỉ thị thay đổi màu rõ nhất, vậy rõ ràng khi đó pH của dung dịch bằng pT của chất chỉ thị. Nếu kết thúc định phân tại:

- Điểm tương đương thì pT = pH = 7,00 là lý tưởng, kết quả chính xác 100%.

- Đầu bước nhảy: pH = 4,30; trong trường hợp này ta định phân thiếu 0,1% thuốc thử, nghĩa là đã mắc sai số chỉ thị - 0,1%.

- Cuối bước nhảy pH = 9,70; khi đó ta đã định phân thừa 0,1% thuốc thử, nghĩa là đã mắc sai số chỉ thị + 0,1%. Vậy kết thúc định phân trong khoảng 4,30 – 9,70 tức là trong khoảng đó chất chỉ thị đổi màu rõ nhất thì kết quả định phân chỉ mắc sai số tối đa là 0,1% (trong phạm vi sai số cho phép). Từ đó ta có quy tắc sau:

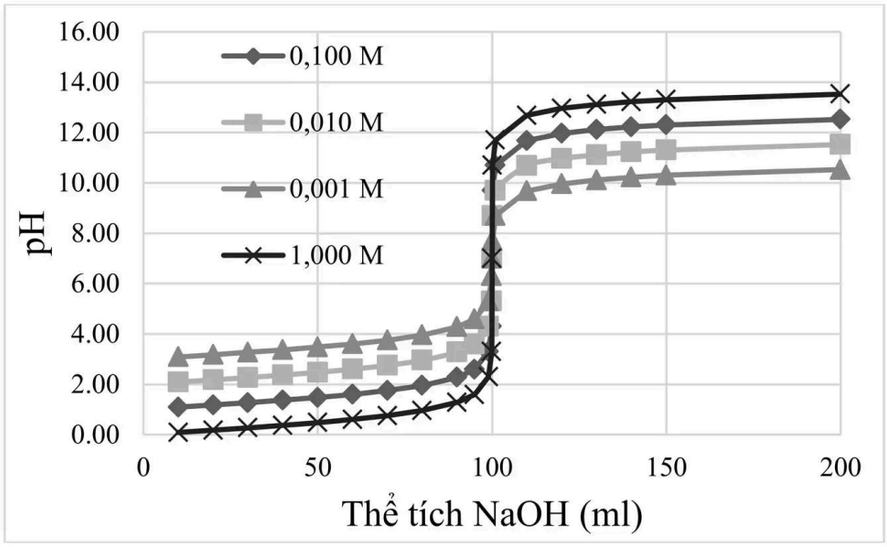
Để phương pháp chuẩn độ mắc sai số chỉ thị không vượt quá 0,1%, nên chọn chỉ thị pH có pT (giá trị pH tại thời điểm ngưng định phân) nằm trong khoảng bước nhảy của phép định phân.

Trong trường hợp định HCl 0,1M bằng NaOH 0,1M có bước nhảy pH từ 4,30 đến 9,70 thì có thể dùng các chỉ thị như: methyl da cam, Bromocresol xanh, methyl đỏ, Bromocresol tía, Bromthymol xanh, phenol đỏ, phenolphthalein.

5.5.1.4. Điều kiện định phân

Muốn xác định chính xác điểm tương đương thì phải có bước nhảy pH. Bước nhảy pH càng dài càng tốt vì sẽ chọn được nhiều chất chỉ thị và định phân sẽ dễ chính xác hơn.

Nếu định phân dung dịch đặc hơn giả sử có nồng độ 1M thì bước nhảy pH sẽ dài hơn, pH = 3 – 11, trái lại nếu HCl loãng hơn, giả sử nồng độ 0,01M thì bước nhảy pH = 5 – 9, nồng độ 0,001M thì bước nhảy chuẩn độ pH = 6 – 8 (Hình 5.2).



Hình 5.2: *Đường cong định phân 50,0 ml HCl bằng NaOH ở các nồng độ khác nhau.*

Vậy rõ ràng nồng độ dung dịch càng loãng, bước nhảy pH càng ngắn và tất nhiên dung dịch loãng đến mức nào đó sẽ không có bước nhảy nữa. Ở đây ta có thể tìm được nồng độ giới hạn của dung dịch phân tích như sau:

Gọi a là nồng độ ban đầu, bảng biến thiên pH ở trên cho ta thấy rằng ở trước điểm tương đương khi còn 0,1% acid chưa định phân thì pH ít nhất phải nhỏ hơn pH ở thời điểm tương đương thì mới có bước nhảy, nghĩa là:

$pH < 7$ hay lgC_{HCl} (còn lại) < 7 hay C_{HCl} (còn lại) $> 10^{-7}$

C_{HCl} (còn lại) $= (a \times 0,1)/100 > 10^{-7}$ hay $a > 10^{-4}$

Vậy muốn định phân được acid mạnh bằng base mạnh với sai số chỉ thị không vượt quá 0,1% thì dung dịch cần chuẩn độ phải có nồng độ ban đầu $C > 10^{-4}$ M.

Ví dụ áp dụng: Dựng đường cong định phân 50,00 ml NaOH 0,02000M bằng dung dịch HCl 0,1000M.

Phản ứng đơn giản xảy ra trong dung dịch như sau:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

Tại điểm tương đương ta có:

Số mmol HCl = Số mmol NaOH hay $C_aV_a = C_bV_b$

Trong đó C_a, V_a lần lượt là nồng độ mol và thể tích của acid HCl; và C_b, V_b là nồng độ mol và thể tích của base NaOH. Thể tích HCl cần để đạt điểm tương đương là:

$$V_a = V_{eq} = \frac{C_b V_b}{C_a} = \frac{(0{,}02000M)(50{,}00\ ml)}{0{,}1000M} = 10{,}00\ ml$$

***- Trước định phân*:** dung dịch phân tích là dung dịch base mạnh, ta có:

$pH = 14 + lgC_{NaOH} = 14 + lg\ 0{,}0200 = 12{,}30$

***- Vùng trước điểm tương đương*:**

+ Giả sử ta cho 5 ml dung dịch HCl 0,100M vào 50,00ml NaOH 0,02000M. Như vậy ta đã trung hòa được 50% lượng NaOH ban đầu. Lượng base còn lại trong dung dịch chưa được trung hòa là 50%.

$$[NaOH]_{dư} = \frac{(0{,}02000M)(50{,}00\ ml) - (0{,}1000M)(5{,}00\ ml)}{55\ ml} = 0{,}009090M$$

→ pH = 11,96

- Vùng tại điểm tương đương: Khi cho đúng một lượng tương đương HCl vào dung dịch NaOH thì toàn bộ NaOH bị trung hòa hết tạo thành dung dịch NaCl, khi đó dung dịch là trung tính. Vậy pH = 7.

***- Vùng sau điểm tương đương*:** Ở giai đoạn này ta cho thừa HCl và dung dịch phân tích lúc đó có dư HCl, khi đó pH của dung dịch được tính theo lượng HCl dư, pH được tính theo công thức $pH = -\ logC_{HCl}$ (thừa).

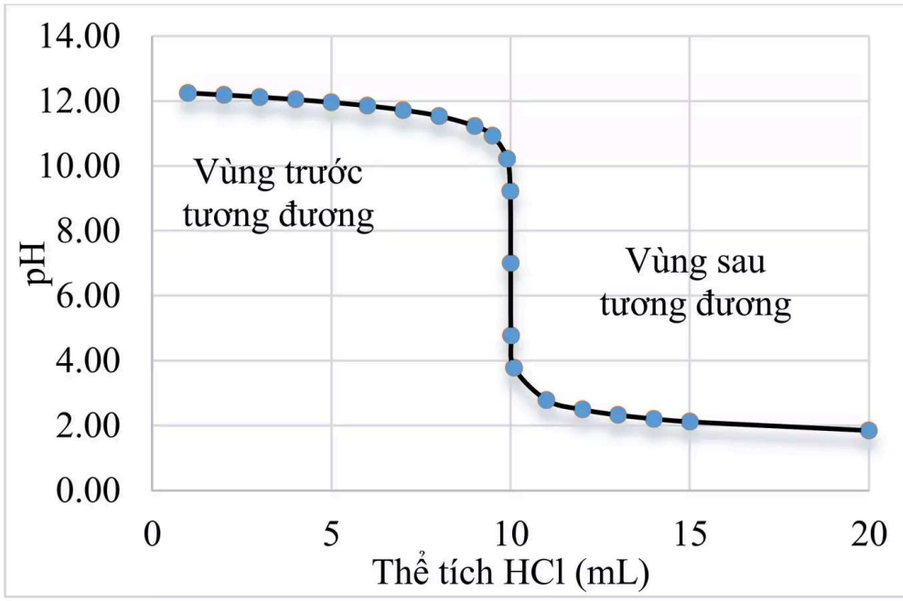
$$[HCl]_{dư} = \frac{số\ mmol\ HCl\ dư}{tổng\ thể\ tích,\ ml} = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$$

Giả sử ở thời điểm ta đã cho đến 10,01 ml HCl tức là thừa ra 0,1ml HCl nghĩa là thừa ra 0,1% so với lượng cần thiết.

$$[HCl]_{dư} = \frac{(0{,}1000M)(10{,}01\ ml) - (0{,}02000\ M)(50{,}00\ ml)}{(50{,}00+10{,}01)ml} = 1{,}666.10^{-5}M$$

→ pH = 4,78

Có thể tóm tắt sự biến thiên pH của dung dịch trong quá trình định phân ở Bảng 5.3. Đường định phân cho ở Hình 5.3. Trục tung ghi giá trị của pH từ 0 đến 14, còn trục hoành ghi lượng HCl thêm vào tính theo ml.



Hình 5.3: *Đường cong định phân 50,00 ml NaOH 0,02000M bằng HCl 0,1000M*

Bảng 5.3: *Định phân 50,00 ml NaOH 0,02000M bằng HCl 0,1000M*

% HCl cho vào	V_{HCl} (ml) cho vào	Tính chất dung dịch	Công thức tính $[H^+]$	pH	Ghi chú
0	0	Base mạnh	$[H^+] = \frac{10^{-14}}{oh}$	12,30	
10	1,00			12,25	
30	3,00			12,12	
50	5,00			11,96	
90	9,00			11,23	
99	9,90			10,22	
99,9	9,99			9,22	Bước nhảy chuẩn độ
100	10,00	Trung tính	$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$	7,00	
100,1	10,01	Acid mạnh	$[H^+] = C_a$ (dư)	4,78	
101	10,1			3,78	
110	11,00			2,79	
200	20,00			1,85	

5.5.2. Sai số chuẩn độ

Do việc dùng chất chỉ thị để xác định điểm tương đương như đã trình bày (mục 5.5.1.3) khó có thể làm trùng điểm kết thúc định phân với

điểm tương đương, vì vậy phép định phân thường mắc số chuẩn độ (sai số do chỉ thị, thuộc sai số hệ thống). Theo trên ta thừa nhận phép chuẩn độ mắc sai số + 0,1%. Dưới đây trình bày cách tính chính xác hơn.

Sai số chuẩn độ là tỷ số phần trăm giữa lượng chất chuẩn đã cho dư hoặc còn thiếu so với lượng cần thiết để chuẩn độ đến điểm tương đương.

$$q = \frac{V_f - V_{eq}}{V_{eq}} \times 100\% \qquad (5.3)$$

V_f: thể tích thuốc thử ứng với thời điểm kết thúc định phân.

V_{eq}: thể tích thuốc thử ứng với thời điểm tương đương.

Ví dụ 5.1

Dùng methyl đỏ để chuẩn độ 50,0 ml dung dịch HCl 0,100N bằng dung dịch NaOH 0,100N. Sai số chuẩn độ sẽ là bao nhiêu nếu pH ở điểm kết thúc định phân là 5,0?

Giải

Thể tích tại thời điểm ngừng chuẩn độ được tính bằng biểu thức sau:

$$[H^+] = \frac{0{,}100(50{,}0 - V_f)}{(50{,}0 + V_f)} = 10^{-5}$$

Giải phương trình trên được V_f = 49,99 ml.

Vậy sai số chuẩn độ: $q = \frac{(V_f - 50{,}0)}{50{,}0}$ = - 0,02 %.

5.5.3. Định phân acid yếu bằng base mạnh hay ngược lại

Acid yếu như CH_3COOH, C_6H_5COOH, NH_4^+(NH_4Cl),… Giả sử định phân 50,0 ml dung dịch CH_3COOH 0,100M bằng dung dịch NaOH 0,100M.

Tương tự như trường hợp định phân acid mạnh bằng base mạnh, trước tiên, chúng ta tính lượng NaOH cần thêm vào 50,0 ml dung dịch CH_3COOH 0,100M để đạt điểm tương đương.

Tại điểm tương đương: Số mmol HCl = Số mmol NaOH

$$C_a V_a = C_b V_b$$

$$V_{eq} = V_b = \frac{C_a V_a}{C_b} = \frac{(0{,}100M)(50{,}0\ ml)}{0{,}100M} = 50{,}0\ ml$$

- Trước khi định phân

Trước định phân khi chưa cho NaOH vào, trong dung dịch chỉ có acid yếu CH_3COOH 0,1M. Vì CH_3COOH là acid yếu có pK_a = 4,75, nên

trong trường hợp này khi tính pH không nên coi nồng độ H^+ bằng nồng độ chung của acid trong dung dịch, vì đa số acid ở dạng phân tử không phân ly, chỉ có một phần không đáng kể phân ly thành ion H^+ và CH_3COO^-.

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \quad K_a = 1{,}8.10^{-5}$$

Vì vậy muốn tính pH phải dựa vào phương trình phân ly của acid tương ứng, nghĩa là:

$$\frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COO^-]} = K_a$$

Đặt $[H^+] = h$; nồng độ của acid ban đầu khi chưa phân ly là C_a, ta có thể tóm tắt quá trình phân ly như sau.

	CH_3COOH	$\rightleftharpoons$	H^+	+	CH_3COO^-	K_a
NĐ ban đầu	C_a		0		0	
NĐ cân bằng	C_a - h		h		h	

Hay : $\frac{h^2}{Ca - h} = K_a$ (5.4)

Vì độ phân ly của acid rất bé nên có thể chấp nhận h << Ca. Từ phương trình 5.4 ta có:

$[H^+] = h = \sqrt{K_a C_a}$

Hay $-\lg[H^+] = -\frac{1}{2}(\lg K_a + \lg C_a)$

Hay $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg C_a)$ (5.5)

Công thức (5.5) được dùng để tính pH của một dung dịch acid yếu bất kỳ.

Thay các số liệu vào phương trình tính pH ta được:

$pH = \frac{1}{2}(4{,}75 - \log 10^{-1}) = 2{,}88.$

- Trước điểm tương đương

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

Ở giai đoạn này chỉ có một phần CH_3COOH bị định phân thành CH_3COO^- và một phần acid chưa định phân còn lại trong dung dịch, bởi vậy ta được một dung dịch hỗn hợp gồm acid tự do chưa phản ứng và muối của nó (CH_3COOH và CH_3COONa). Đây là dung dịch của cặp acid base liên hợp CH_3COOH/CH_3COO^-.

Gọi nồng độ mol của lượng acid tự do chưa phản ứng là C_a, nồng độ mol của lượng acid đã phản ứng tạo thành muối tương ứng là C_m. Để tính pH của các dung dịch, ta giải phương trình hằng số phân ly của acid acetic đối với $[H^+]$. Gọi h là nồng độ H^+ phân ly ra, ta có:

	CH_3COOH	$\rightleftharpoons$	H^+	+	CH_3COO^-	K_a
NĐ ban đầu	C_a		0		C_m	
NĐ cân bằng	C_a - h		h		C_m + h	

Hay : $\frac{h(Cm+h)}{Ca-h} = K_a$ (5.6)

Vì CH_3COOH là một acid yếu, trong dung dịch xem như phân ly không đáng kể nên C_a - h $\approx$ C_a và C_m + h $\approx$ C_m.

Thay C_{acid}, C_m vào phương trình trên ta có:

$$[H^+] = h = K_a \frac{C_a}{C_m}$$

$$\rightarrow \text{pH} = pK_a - \log\frac{C_a}{C_m} \quad (5.7)$$

Dùng công thức (5.7) này ta tính được pH tại các điểm trung gian của quá trình chuẩn độ. Trong đó C_a là nồng độ của acid CH_3COOH còn lại trong dung dịch chưa phản ứng, C_m là nồng độ muối tạo thành sau khi cho NaOH vào.

Nồng độ acid chưa phản ứng là:

$$\frac{\text{Số mmol } CH_3COOH \text{ chưa phản ứng}}{\text{Tổng thể tích dung dịch, ml}} = \frac{C_aV_a - C_bV_b}{V_a+V_b}$$

Nồng độ acetate tạo thành là:

$$\frac{\text{Số mmol NaOH thêm vào}}{\text{Tổng thể tích dung dịch, ml}} = \frac{C_bV_b}{V_a+V_b}$$

+ Chẳng hạn, sau khi thêm 10 ml dung dịch NaOH, nồng độ của C_a và C_m tương ứng là:

$$C_a = \frac{(0{,}100M)(50{,}0\text{ ml}) - (0{,}100M)(10{,}0\text{ ml})}{50{,}0\text{ ml} + 10{,}0\text{ ml}} = 0{,}0667M$$

$$C_m = \frac{(0{,}100M)(10{,}0\text{ ml})}{50{,}0\text{ ml} + 10{,}0\text{ ml}} = 0{,}0167M$$

Giá trị pH tính được là:

$$\text{pH} = 4{,}76 - \log\frac{0{,}0667}{0{,}0167} = 4{,}16$$

+ Khi thêm 25 ml dung dịch NaOH, nồng độ của C_a và C_m tương ứng là:

$$C_a = \frac{(0{,}100\text{M})(50{,}0\text{ ml}) - (0{,}100\text{M})(25{,}0\text{ ml})}{50{,}0\text{ ml} + 25{,}0\text{ ml}} = \frac{2{,}5}{75}\text{M}$$

$$C_m = \frac{(0{,}100\text{M})(25{,}0\text{ ml})}{50{,}0\text{ ml} + 25{,}0\text{ ml}} = \frac{2{,}5}{75}\text{M}$$

Giá trị pH tính được là:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log\left(\frac{2{,}5}{75} \times \frac{75}{2{,}5}\right) = \text{p}K_a = 4{,}76$$

Như vậy tại thời điểm khi một nửa lượng acid đã được chuẩn độ thì pH của dung dịch bằng pK_a.

+ Khi thêm 49,95 ml dung dịch NaOH (tương ứng 99,9% lượng NaOH cần thiết), nồng độ của C_a và C_m tương ứng là:

$$C_a = \frac{(0{,}100\text{M})(50{,}0\text{ ml}) - (0{,}100\text{M})(49{,}95\text{ ml})}{50{,}0\text{ ml} + 49{,}95\text{ ml}} = 5{,}0.10^{-5}\text{M}$$

$$C_m = \frac{(0{,}100\text{M})(49{,}95\text{ ml})}{50{,}0\text{ ml} + 49{,}95\text{ ml}} = 0{,}05\text{M}$$

Giá trị pH tính được là:

$$\text{pH} = 4{,}76 - \log\frac{5{,}0.10^{-5}}{0{,}05} = 7{,}76$$

Tính toán tương tự cho giá trị pH sau khi thêm những lượng NaOH khác. Các giá trị pH khi cho những thể tích NaOH khác được trình bày ở Bảng 5.3.

- Tại điểm tương đương

Tại điểm tương đương, lượng acid acetic có trong dung dịch tác dụng vừa đủ với NaOH cho vào, tại thời điểm này trong dung dịch chứa muối CH_3COONa. CH_3COONa là muối của acid yếu và base mạnh, cho nên một phần muối này sẽ thủy phân theo phương trình.

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

pH trong dung dịch được tính chủ yếu dựa vào ion CH_3COO^-, đây là một base yếu. Để tính pH của dung dịch, trước tiên ta tính nồng độ của CH_3COO^- (C_m).

$$[CH_3CO0^-] = \frac{\text{Số mmol } CH_3COO^-}{\text{Tổng thể tích, ml}} = \frac{(0{,}100\text{M})(50{,}0\text{ ml})}{50{,}0\text{ ml} + 50{,}0\text{ ml}} = 0.0500\text{M}$$

Gọi oh là nồng độ OH^- phân ly ra, áp dụng định luật tác dụng khối lượng cho phản ứng thủy phân của CH_3COO^- ta có:

	CH_3COO^-	+ H_2O ⇌	CH_3COOH	+ OH^-	K_b
NĐ ban đầu	C_m		0	0	
NĐ ban đầu	C_m - oh		oh	oh	

Ta có: $\frac{oh^2}{C_m - oh} = K_b$ (5.8)

Điều kiện gần đúng: xem như CH_3COO^- thủy phân không đáng kể nên C_m - oh ≈ C_m và thay $K_b = \frac{10^{-14}}{K_a}$ (ở 25^0C) vào phương trình 5.8, ta có:

$$[OH^-] = oh = \sqrt{\frac{C_m \times 10^{-14}}{K_a}} \quad (5.9)$$

Lấy logarit của phương trình (5.9) và đổi dấu ta được:

$$pOH = 7 - \frac{1}{2}(pK_a + lgC_m)$$

Hay: $pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + lgC_m)$ (5.10)

Thay C_m và giá trị Ka vào (5.10) ta có:

Và ta có pH = 7 + $\frac{1}{2}$(4,76 + lg 0,0500) = 8,73.

Sau điểm tương đương

Là giai đoạn định phân cho thừa một lượng NaOH. Lượng NaOH dư này tồn tại trong dung dịch cùng với lượng muối CH_3COONa được tạo thành trong phản ứng. Dung dịch CH_3COONa cho phản ứng kiềm, do đó càng làm tăng tác dụng của NaOH nghĩa là làm tăng pH. Thực tế thì pH tăng lên không đáng kể và có thể bỏ qua sự thủy phân của CH_3COONa. Vì vậy pH trong dung dịch do lượng dư NaOH quyết định. NaOH là bazơ mạnh nên nồng độ các ion OH^- có thể coi như bằng nồng độ chung của NaOH và pH = 14 + lgC_{NaOH}.

Tại điểm cuối bước nhảy, lượng NaOH dư bằng 0,1 ml DD 0,1 N. Hay:

Giả sử sau khi thêm 50,05 ml NaOH (tương ứng với lượng NaOH dư 0,1%).

$$C_{NaOH,dư} = \frac{(0{,}100M)(50{,}05\ ml) - (0{,}100M)(50{,}0\ ml)}{50{,}0\ ml + 50{,}05\ ml} = 0{,}500 \times 10^{-4} M$$

→ pH = 14 + lgC_{NaOH} = 14 + $lg0{,}500 \times 10^{-4}$ = 9,70.

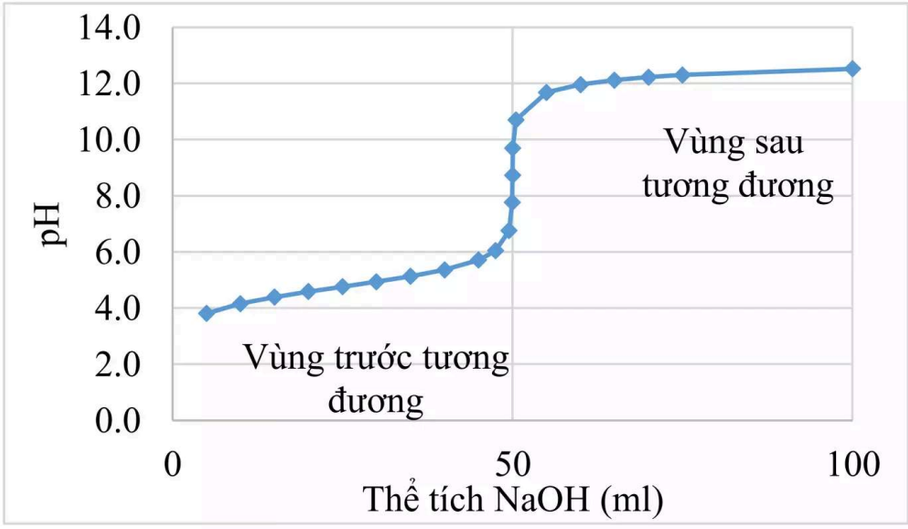
Có thể tóm tắt sự biến thiên pH của dung dịch trong quá trình định phân ở Bảng 5.4.

Đường định phân

Đường cong định phân acid yếu bằng base mạnh được trình bày ở Hình 5.4. Trục tung ghi giá trị của pH từ 0 đến 14, còn trục hoành ghi lượng NaOH (ml) thêm vào.

Bảng 5.4: *Định phân 50 ml CH_3COOH 0,1M bằng NaOH 0,1M*

%NaOH thêm vào	Tính chất dung dịch	Công thức tính pH	pH	Ghi chú
0	Acid yếu	$\mathrm{pH} = \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_a - \lg \mathrm{C_a})$	4,16	
50	Cặp acid – base liên hợp	$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \lg\frac{\mathrm{C_m}}{\mathrm{C_a}}$	4,76	
90			5,71	
99			6,76	
99,9			7,76	Bước nhảy chuẩn độ
100	Base yếu	$\mathrm{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_a + \lg \mathrm{C_m})$	8,73	
100,1	Base mạnh	$\mathrm{pH} = 14 + \lg \mathrm{C_b}$	9,70	
110			11,68	
150			12,30	
200			12,52	



Hình 5.4: *Đường cong chuẩn độ 50,0 ml acid acetic (pKa = 4,76) bằng NaOH 0,100M.*

Từ đồ thị ta thấy rằng:

- Điểm tương đương không trùng với điểm trung tính mà nằm trong miền kiềm.

- Ở gần điểm tương đương cũng có bước nhảy nhưng ngắn hơn nhiều (7,76 – 9,70) so với trường hợp định phân acid mạnh HCl. Sở dĩ như vậy vì CH_3COOH là acid yếu nên $[H^+]$ của nó nhỏ hơn $[H^+]$ của HCl có cùng nồng độ với CH_3COOH.

- Từ nhận xét trên ta thấy rõ ràng bước nhảy pH của đường định phân acid dài hay ngắn phụ thuộc vào mức độ mạnh hay yếu của acid mà ta định phân nghĩa là phụ thuộc vào hằng số acid K_a. K_a càng lớn bước nhảy pH càng dài. K_a càng nhỏ bước nhảy càng ngắn và tất nhiên K_a nhỏ đến mức độ nào đó thì không có bước nhảy. Vậy ta thử tìm giá trị giới hạn của K_a trong điều kiện định phân acid có C_a = 0,100M với mức độ chính xác ± 0,1%.

- Muốn có bước nhảy pH trên đường định phân thì pH ở đầu bước nhảy rõ ràng phải không trùng với pH ở cuối bước nhảy và phải nhỏ hơn.

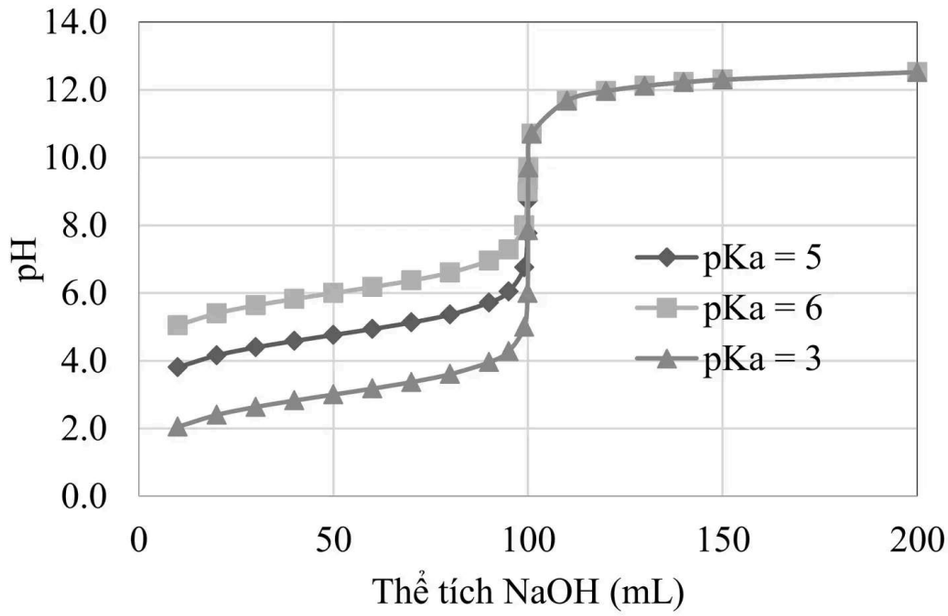
pH ở đầu bước nhảy như đã tính ở trên là:

$pH = pK_a + \lg C_m/C_a \approx pK_a + \lg 99,9/0,1 \approx pK_a + 3$

Còn pH ở cuối bước nhảy là 9,70.

Vậy rõ ràng khi $pH = pK_a + 3 < 9,70$ hay $pK_a < 6,7$ hay $K_a > 10^{-6,7}$

Kết luận: Ta có thể định phân được acid yếu 0,100M bằng acid mạnh 0,100M với sai số trong khoảng ± 0,1% chỉ khi $K_a > 10^{-6,7}$ (Hình 5.5).



Hình 5.5: *Đường cong chuẩn độ dung dịch acid yếu với K_a khác nhau*

Trong thực tế, người ta có thể tăng cường độ acid bằng cách cho thêm chất nào đó có khả năng tạo phức với acid yếu, ví dụ như H_3BO_3 là acid rất yếu có $K_a = 5{,}8.10^{-10}$ không thể định phân trực tiếp bằng base mạnh được. Nếu cho thêm glyxerin vào, nó sẽ tạo phức với H_3BO_3 và như vậy H_3BO_3 trở nên mạnh và có thể định phân trực tiếp với chỉ thị phenolphthalein.

Chọn chất chỉ thị

Trong trường hợp này, ta có thể chọn được những chất chỉ thị acid - base nào mà có $7{,}75 \leq pT \leq 9{,}73$ và phenolphthalein là chất chỉ thị thích hợp nhất trong số các chất chỉ thị thường dùng.

5.5.4. Định phân base yếu bằng acid mạnh hay ngược lại

Base yếu có thể là NH_4OH, CH_3COO^-, CN^- …

Giả sử định phân 50,00 ml dung dịch NH_4OH 0,0500M bằng dung dịch HCl 0,1000M. Phản ứng chuẩn độ:

$$NH_4OH + HCl \rightarrow NH_4Cl + H_2O$$

Tương tự như trường hợp định phân acid yếu bằng base mạnh, trước tiên, chúng ta tính lượng HCl 0,1000M cần thêm vào 50,0 ml dung dịch NH_4OH 0,0500M để đạt điểm tương đương.

Tại điểm tương đương: Số mmol HCl = Số mmol NH_4OH

$$C_aV_a = C_bV_b$$

$$V_b = V_{eq} = \frac{C_aV_a}{C_b} = \frac{(0{,}0500M)(50{,}0\ ml)}{0{,}100M} = 25{,}0\ ml$$

Tính pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ

(1) Trước khi chuẩn độ

Dung dịch chỉ có NH_4OH, đây là một base yếu.

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 1{,}76.10^{-5}$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

Vì $[NH_4^+] = [OH^-]$ và coi như $[NH_4OH] \approx C_b$ (xem như sự phân ly của base yếu không đáng kể), cho nên có thể viết:

$$[OH^-] = \sqrt{K_bC_b}$$

$$\rightarrow pOH = \frac{1}{2}(pK_b - lgC_b)$$

Hay: $$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - lgC_b) \qquad (5.11)$$

Công thức (5.11) được dùng để tính pH của các dung dịch base yếu. Thay các giá trị vào (5.11) ta có:

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(4{,}75 - \lg 0{,}0500) = 10{,}97$$

(2) Trước điểm tương đương

Tại các thời điểm trước điểm tương đương (các điểm trung gian của quá trình chuẩn độ), ta đã cho từ từ cho dung dịch HCl vào dung dịch NH_4OH.

$$NH_4OH + HCl \rightarrow NH_4Cl + H_2O$$

Cách lập luận tương tự, ta cũng có trong quá trình chuẩn độ, ngoài lượng base tự do chưa chuẩn độ NH_4OH (C_b) còn có NH_4Cl (C_m) được tạo thành. Đây là cũng là dung dịch của cặp acid – base liên hợp NH_4OH /NH_4^+.

	NH_4OH	$\rightleftharpoons$	NH_4^+ +	OH^-	K_b
NĐ ban đầu	C_b		C_m	0	
NĐ cân bằng	C_b - oh		oh + C_m	oh	

Hay : $\frac{oh(C_m+oh)}{C_b-oh} = K_b$ (5.12)

Vì NH_4OH là một base yếu, trong dung dịch xem như phân ly không đáng kể nên C_b - oh $\approx$ C_b và C_m + oh $\approx$ C_m. Ta có:

$$[OH^-] = oh = K_b \frac{C_b}{C_m}$$

$$\rightarrow pOH = pK_b - \log\frac{C_b}{C_m}$$

$$\rightarrow pH = 14 - pK_b + \log\frac{C_b}{C_m} \quad (5.13)$$

Hay: $pH = pK_a - \log\frac{C_m}{C_b}$ (5.14)

+ Giả sử sau khi thêm 12,50 ml HCl (tương ứng 50% lượng acid cho vào), nồng độ của NH_4OH và NH_4^+ tương ứng là:

$$C_b = [NH_4OH] = \frac{(0{,}0500\ M)(50{,}0\ ml) - (0{,}100\ M)(12{,}5\ ml)}{50{,}0\ ml + 12{,}5\ ml} = 0{,}020M$$

$$C_m = [NH_4^+] = \frac{(0{,}100\ M)(12{,}5\ ml)}{50{,}0\ ml + 12{,}5\ ml} = 0{,}020M$$

$pKa = 14 - pK_b = 9{,}25$

Giá trị pH tính được là:

$$pH = pK_a - \log\frac{0{,}020}{0{,}020} = pK_a = 9{,}25$$

+ Giả sử sau khi thêm 24,975 ml HCl (tương ứng lượng base tự do còn dư trong dung dịch 0,1%) vào, nồng độ của NH_4OH và NH_4^+ tương ứng là:

$$C_b = [NH_4OH] = \frac{(0{,}0500\ M)(50{,}0\ ml) - (0{,}100\ M)(24{,}975\ ml)}{50{,}0\ ml + 24{,}975\ ml}$$

$$= 3{,}33.10^{-5} M$$

$$C_m = [NH_4^+] = \frac{(0{,}100\ M)(24{,}975\ ml)}{50{,}0\ ml + 24{,}975\ ml} = 0{,}0333 M$$

Giá trị pH tính được là:

$$pH = 9{,}25 - \log\frac{0{,}0333}{3{,}33.10^{-5}} = 6{,}25$$

Tính toán tương tự cho giá trị pH sau khi thêm những lượng HCl khác. Các kết quả được trình bày ở Bảng 5.4.

(3) Tại điểm tương đương: Trong dung dịch chỉ có NH_4Cl được tạo thành, đây là dung dịch acid yếu, vì vậy pH được tính như đã trình bày ở mục 5.5.3.

$$[NH_4Cl] = \frac{(0{,}100M)(25{,}00\ ml)}{75{,}00\ ml} = 0{,}03333\ M$$

Áp dụng công thức (5.5), ta có:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg C_{NH_4Cl}) = \frac{1}{2}(9{,}25 - \lg 0{,}03333) = 5{,}36$$

(4) Sau điểm tương đương

Lập luận tương tự như trường hợp định phân acid yếu bằng base mạnh, tại thời điểm sau tương đương, dung dịch gồm NH_4Cl tạo thành và HCl dư, vì NH_4Cl là một acid yếu nên lượng H^+ đóng góp không đáng kể, pH của dung dịch tại thời điểm này phụ thuộc vào lượng HCl dư trong dung dịch.

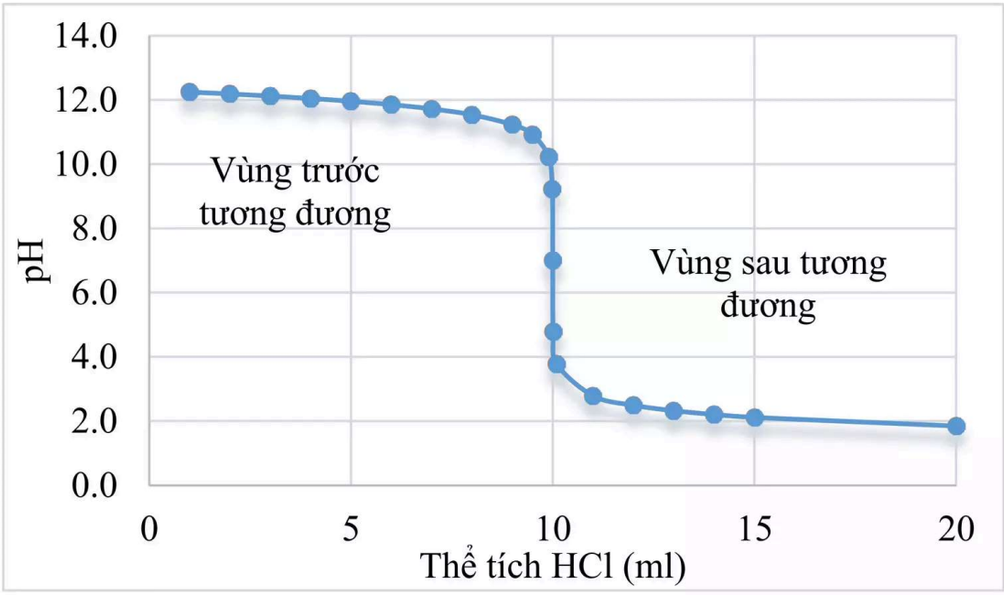
Hay pH = $-\lg C_{HCl\ dư}$

+ Giả sử khi cho 25,025 ml HCl vào, tương ứng với lượng HCl dư là 0,025 ml (dư 0,1% lượng cần thiết).

$$[HCl] = \frac{0{,}100M \times 0{,}025\ ml}{50ml + 25{,}025ml} = 3{,}3.10^{-5}\ M$$

$pH = -\lg 3{,}3.10^{-5} = 4{,}48$

pH tại các điểm của đường cong chuẩn độ được trình bày trong Bảng 5.5, đường cong chuẩn độ được biểu diễn ở Hình 5.6.



Hình 5.6: *Đường cong chuẩn độ 50,0 ml NH_4OH 0,0500 M bằng HCl 0,100 M.*

Bảng 5.5: *Định phân 50,0 ml NH_4OH 0,0500M bằng HCl 0,100M.*

% HCl thêm vào	Tính chất dung dịch	Công thức tính pH	pH	Ghi chú
0	base yếu	$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + lgC_m$	12,27	
10	Cặp acid – base liên hợp	$pH = pK_a + lg\frac{C_m}{C_a}$	10,20	
40			9,42	
80			8,64	
99,9			6,25	Bước nhảy chuẩn độ
100	Acid yếu	$pH = \frac{1}{2}(pK_a - lgC_a)$	5,36	
100,1	Acid mạnh	$pH = -lgC_a$	4,48	
110			2,49	
150			1,85	
200			1,60	

Nhận xét:

- Điểm tương đương không trùng với điểm trung tính mà nằm trong miền acid (Hình 5.6).

- Ở gần điểm tương đương có bước nhảy pH: 6,25 – 4,48 ngắn hơn trường hợp định phân NaOH bằng HCl nguyên nhân là do NH_4OH là base yếu.

- Rõ ràng đường định phân base yếu có bước nhảy càng dài khi K_b càng lớn tức là K_a càng nhỏ, và K_b càng bé tức là K_a càng lớn thì bước nhảy càng ngắn.

Cũng tương tự như trên ta chứng minh được rằng $K_b > 10^{-6,7}$ nghĩa là $K_a < 10^{-6,7}$ thì trên đường định phân mới có bước nhảy pH.

Chất chỉ thị có thể dùng những chất nào có $4,48 \leq pT \leq 6,21$.

5.5.5. Định lượng một acid yếu bằng một base yếu hay ngược lại

Trường hợp định phân acid yếu bằng base yếu hay ngược lại không có ứng dụng trong thực tế phân tích. Vì tại lân cận điểm tương đương, pH biến đổi quá ít (hay trên đường định phân không có bước nhảy pH) nên không chọn được chỉ thị acid – base để xác định điểm tương đương được chính xác, do đó ta không thể định phân acid yếu bằng base yếu chính xác được. Cần phải tìm cách định lượng khác.

Vậy muốn định phân chính xác acid hay base theo phương pháp trung hòa bằng chất chỉ thị acid – base thì một trong hai chất tác dụng phải là acid hay base mạnh.

5.5.6. Điều kiện định phân riêng biệt một acid (hay base) trong hỗn hợp hai acid (hay base)

Giả sử có hỗn hợp hai acid HA_1 (K_{a1}) và HA_2 (K_{a2}) có nồng độ xấp xỉ nhau và bằng C, hằng số $K_{a1} > K_{a2}$. Hỗn hợp này được chuẩn độ bằng NaOH. Hãy tìm điều kiện để có thể xác định riêng được HA_1 với sai số không quá 1%.

Khi định lượng có các phản ứng sau có thể xảy ra:

$$HA_1 + NaOH \rightarrow Na\,A_1 + H_2O \quad (5.15)$$

$$HA_2 + NaOH \rightarrow Na\,A_2 + H_2O \quad (5.16)$$

Vì $K_{a1} > K_{a2}$ nên lúc đầu chỉ có (5.15) xảy ra, còn (5.16) xem như không xảy ra, nhưng về sau thì cả hai phản ứng xảy ra đồng thời, nên pH của dung dịch phải là kết quả của hai phản ứng. Ta có:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a1}} - \lg\frac{[HA_1]}{[A_1^-]} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a2}} - \lg\frac{[HA_2]}{[A_2^-]}$$

Hay: $\mathrm{p}K_{\mathrm{a1}} - \mathrm{p}K_{\mathrm{a2}} = \lg\frac{[HA_1]}{[A_1^-]} - \lg\frac{[HA_2]}{[A_2^-]}$ (5.17)

Muốn sai số không quá 1% thì $[A_1^-]$ = 99%C; $[HA_1]$ = 1%C; $[A_2^-]$ = 1%C; $[HA_2]$ = 99%C. Thay các giá trị này vào (5.17) ta có:

$$\mathrm{p}K_{\mathrm{a1}} - \mathrm{p}K_{\mathrm{a2}} = 4$$

Hay $\frac{K_{\mathrm{a1}}}{K_{\mathrm{a2}}} = 10^4$ (5.18)

Tương tự, muốn định lượng riêng HA_1 với sai số không quá 0,1% thì:

$$\frac{K_{\mathrm{a1}}}{K_{\mathrm{a2}}} = 10^6 \quad (5.19)$$

5.5.7. Định phân một đa acid

Các acid đa chức có nhiều nấc phân ly khác nhau ứng với các hằng số phân ly khác nhau, vì vậy mà khi chuẩn độ acid đa chức, phép chuẩn độ có thể tiến hành từng nấc riêng lẻ hoặc không thể chuẩn độ riêng, điều này phụ thuộc vào các hằng số phân ly từng nấc của acid. Acid đa chức có thể được coi như là hỗn hợp nhiều acid đơn chức và vì vậy điều kiện để có thể chuẩn độ riêng từng nấc là các hằng số phân ly của từng nấc hơn kém nhau 10^4 lần với sai số ±1%.

Xét trường hợp cụ thể: Ví dụ định phân 50,0 ml H_3PO_4 0,100M bằng dung dịch NaOH 0,100M. Trong dung dịch:

$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ $K_1 = 7{,}11.10^{-3}$ ($pK_1 = 2{,}15$)

$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$ $K_2 = 6{,}32.10^{-8}$ ($pK_2 = 7{,}20$)

$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$ $K_3 = 4{,}5.10^{-13}$ ($pK_3 = 12{,}35$)

Ta thấy ΔpK > 4 nên có thể định lượng riêng biệt từng chức acid với sai số ±1%.

Tính pH của dung dịch trong quá trình định phân

(1) Trước định phân: trước khi thêm NaOH vào, dung dịch là đa acid. Vì $K_1 >> K_2 >> K_3$ nên pH_0 được tính dựa vào nấc phân ly thứ nhất của H_3PO_4.

Áp dụng công thức tính pH của một acid yếu ta có:

$$\mathrm{pH}_0 = \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_1 - \lg \mathrm{C_a}) = \frac{1}{2}(2{,}15 - \lg \mathrm{C_a}) = 1{,}58$$

(2) Tại điểm tương đương 1: Định phân đạt tới điểm tương đương thứ nhất khi đã tiêu thụ hết 50,0 ml NaOH, ứng với sự tạo thành muối acid NaH_2PO_4. Muối này sẽ phân ly hoàn toàn thành $H_2PO_4^-$ và ion này sẽ phân ly một phần nhỏ theo phương trình:

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a2} \qquad (5.20)$$

Nồng độ ion H^+ và HPO_4^{2-}trong dung dịch này không bằng nhau, bởi vì một phần H^+ sẽ kết hợp với ion $H_2PO_4^-$ để tạo thành phân tử không phân ly H_3PO_4.

$$H_2PO_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_3PO_4 \qquad K_{a1}^{-1} \qquad (5.21)$$

Số ion H^+ tham gia vào quá trình tạo thành H_3PO_4 bằng nồng độ các phân tử không phân ly H_3PO_4 trong dung dịch. Cho nên có thể viết:

$$[H^+] + [H_3PO_4] = [HPO_4^{2-}] \qquad (5.22)$$

Mặt khác ta có thể viết phương trình định luật tác dụng khối lượng đối với phương trình (5.20) và (5.21) là:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{H_3PO_4} \qquad (5.23)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \qquad (5.24)$$

Từ phương trình (5.23) và (5.24) ta rút ra $[HPO_4^{2-}]$ và $[H_3PO_4]$. Sau khi thay chúng vào phương trình (5.22), ta có:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}[H_2PO_4^-]}{K_{a1}+[H_2PO_4^-]}} \qquad (5.25)$$

Vì NaH_2PO_4 là chất điện giải mạnh vì vậy mỗi phân tử của nó khi phân ly tạo thành một ion $H_2PO_4^-$ và xem quá trình phân ly và sự thủy phân của $H_2PO_4^-$ không đáng kể ta chấp nhận $[H_2PO_4^-] = C_{muối} = C_m$, khi ấy phương trình (5.25) trở thành:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}C_m}{K_{a1}+C_m}} \qquad (5.26)$$

Thường thường K_1 nhỏ rất nhiều so với nồng độ của muối (C_m) cho nên ta có thể bỏ qua K_1ở mẫu số trong căn, phương trình (5.26) sẽ là:

$$[H^+] = = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \qquad (5.27)$$

Lấy logarit và đổi dấu của 2 vế phương trình (5.27) ta có:

$$pH = \frac{pK_{a1}+pK_{a2}}{2} \qquad (5.28)$$

Do đó, pH của các dung dịch muối acid bằng trung bình cộng hai hằng số phân ly của acid tương ứng. Thay giá trị các hằng số K_a vào (5.28) ta có:

$$pH_I = \frac{2,15 + 7,20}{2} = 4,68$$

(3) Tại điểm tương đương 2: Đạt tới điểm tương đương thứ hai khi đã tiêu thụ hết 100,0 ml NaOH, ứng với sự tạo thành muối acid Na_2HPO_4. Lập luận tương tự, ta có pH tại thời điểm này được tính gần đúng theo công thức:

$$pH = \frac{pK_{a2} + pK_{a3}}{2} \qquad (5.29)$$

$$\text{Hay } pH_{II} = \frac{7,20 + 12,35}{2} = 9,78$$

(4) Tại điểm tương đương 3: Đạt tới điểm tương đương thứ ba khi đã tiêu thụ hết 150,0 ml NaOH, ứng với sự tạo thành muối trung tính Na_3PO_4, đây là một base yếu.

$$[Na_3PO_4] = \frac{(0,100M)(50,0\ ml)}{200,0\ ml} = 0,025M$$

Sử dụng công thức tính pH của một base yếu (5.11) ta có:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_{a3} + lgC_b)$$

$$\text{Hay } pH_{III} = 7 + \frac{1}{2}(12,35 + lg0,025) = 12,37$$

Có thể tóm tắt các giá trị pH và công thức tính ở Bảng 5.6, đường biểu diễn định lượng được trình bày ở Hình 5.7.

***Bảng 5.6**: Định lượng H_3PO_4 0,100M bằng NaOH 0,100M*

Thể tích HCl thêm vào, ml	Công thức tính pH	pH	Thành phần dd	Ghi chú
0	$pH_0 = \frac{1}{2}(pK_1 - lgC_a)$	1,58	H_3PO_4	Khi chưa định phân
50	$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$	4,68	$H_2PO_4^-$	Điểm TĐ 1
100	$pH = \frac{pK_{a2} + pK_{a3}}{2}$	9,78	HPO_4^{2-}	Điểm TĐ 2
150	$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_{a3} + lgC_b)$	12,37	PO_4^{3-}	Điểm TĐ 3

❖ *Nhận xét và chọn chỉ thị.*

Như vậy, đa acid phân ly cho n nấc và khi định phân cho n điểm tương đương. Trong đó n – 1 điểm tương đương của các dung dịch lưỡng tính, điểm tương đương cuối cùng là của dung dịch đa base, có K_a quá bé nên sẽ không có bước nhảy.

Tại điểm tương đương thứ nhất ứng với giá trị $pH_I = 4,68$ có thể chọn chỉ thị là bromocresol xanh (3,8 – 5,4) chuẩn độ từ màu vàng sang màu xanh, hay chỉ thị methyl đỏ (4,2 – 6,3) chuẩn độ từ màu đỏ sang màu vàng.

Tại điểm tương đương thứ 2, $pH_{II} = 9,78$ có thể chọn chỉ thị là phenolphthalein (8,3 - 10,0) chuẩn độ đến màu hồng, hoặc chỉ thị thylmolphthalein (9,3 - 10,5) chuẩn độ đến màu xanh.

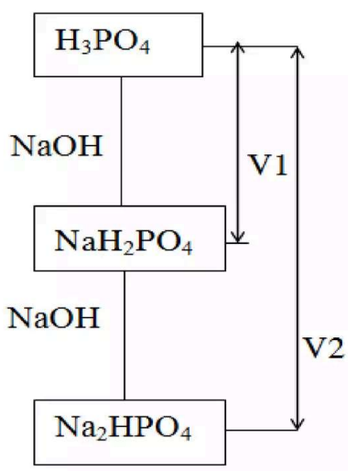
Không thể định phân trực tiếp H_3PO_4 đến nấc thứ 3 vì không có bước nhảy pH. Đường định phân có hình dáng như đồ thị (Hình 5.7).

Trong thực tế có thể định phân H_3PO_4 đến nấc thứ 3 bằng cách gián tiếp như sau: Cho $CaCl_2$ tác dụng với H_3PO_4, một lượng tương đương HCl được giải phóng ra và người ta định phân lượng HCl đó bằng NaOH.

$$2H_3PO_4 + 3Ca^{2+} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6H^+$$

$$6H^+ + 6OH^- \rightleftharpoons 6H_2O$$

Có thể biểu diễn quá trình chuẩn độ H_3PO_4 bằng dung dịch NaOH theo sơ đồ 5.1.

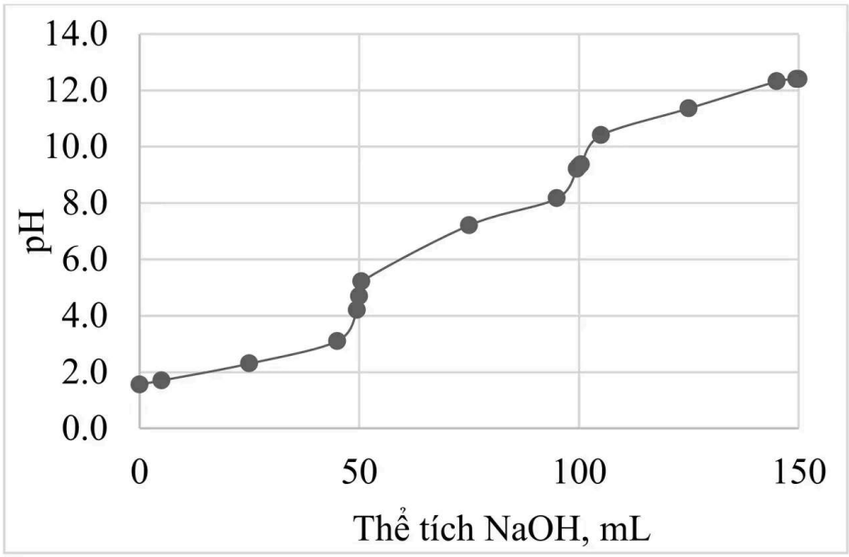


***Sơ đồ 5.1**: Sơ đồ chuẩn độ H_3PO_4*

- Tại điểm tương đương 1: Thể tích dung dịch NaOH tiêu tốn là V_I tương ứng với $E_{H_3PO_4} = \frac{E_{H_3PO_4}}{1}$.

- Tại điểm tương đương 2: Thể tích dung dịch NaOH tiêu tốn là V_{II} tương ứng với $E_{H_3PO_4} = \frac{E_{H_3PO_4}}{2}$

- Về mặt lý thuyết thì $V_2 = 2V_1$. Tuy nhiên do chỉ thị có giá trị pT không trùng với pH tương đương vì vậy trong thực tế giá trị $V_2 \approx 2V_1$ tức là phép định phân có sai số chỉ thị.



Hình 5.7: *Đường biểu diễn định phân H_3PO_4 0,100N bằng dung dịch NaOH 0,100N*

5.5.8. Định lượng một đa base

Các base đa chức trong đa số các trường hợp hầu hết là muối trung hòa được tạo ra từ các cation của base mạnh với anion gốc acid đa chức như Na_2CO_3, $Na_2B_4O_7$,…

Việc chuẩn độ các base đa chức bằng acid mạnh đơn chức diễn ra ngược lại với quá trình chuẩn độ acid bằng kiềm. Vì vậy khả năng chuẩn độ riêng từng nấc cũng phụ thuộc vào tỷ số các hằng số K_b (với $K_b = K_w K_a^{-1}$) và như vậy thực chất cũng là tỷ số giữa các hằng số phân ly kế tiếp của acid liên hợp. Tương tự ta cũng có điều kiện để chuẩn riêng từng nấc đối với đa base là $\Delta pK \geq 4$.

Xét trường hợp chuẩn độ 50 ml dung dịch Na_2CO_3 bằng dung dịch HCl có cùng nồng độ 0,100M. Như vậy trong dung dịch ion CO_3^{2-} đóng vai trò là một base đa chức, là gốc acid yếu của acid đa chức H_2CO_3.

$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1{,}00.10^{-14}}{4{,}69.10^{-11}} = 2{,}13.10^{-4}$$

$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$

$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1{,}00.10^{-14}}{4{,}45.10^{-7}} = 2{,}25.10^{-8}$$

So sánh ta có $\frac{K_{b1}}{K_{b2}} = \frac{2{,}13.10^{-4}}{2{,}25.10^{-8}} \approx 10^4$

Như vậy có thể tiến hành chuẩn độ riêng từng base với sai số ±1%.

Phương trình định lượng:

CO_3^{2-} + H_3O^+ ⇌ HCO_3^- + H_2O

HCO_3^- + H_3O^+ ⇌ H_2CO_3 + H_2O

Tính pH của dung dịch trong quá trình định phân

Quá trình chuẩn độ được tính theo các thời điểm pH khác nhau.

+ *Trước định phân:* để tính pH_0 ta dựa vào sự có mặt của ion CO_3^{2-}, đây là base yếu, trong nước thủy phân cho OH^-.

CO_3^{2-} + H_2O ⇌ HCO_3^- + OH^- $\qquad K_b = K_w K_{a2}^{-1}$

Áp dụng công thức tính pH của một base yếu:

$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - lgC_b)$

Ta có: $pH_0 = 14 - \frac{1}{2}(3,67 - lg0,100) = 11,66$

+ *Tại điểm tương đương 1:* phản ứng chuẩn độ tại điểm tương đương thứ I.

Na_2CO_3 + HCl → $NaHCO_3$ + NaCl

Thành phần dung dịch tại điểm tương đương thứ nhất là $NaHCO_3$, đây là muối acid, nên việc tính pH_I cũng dựa vào các quá trình:

HCO_3^- → CO_3^{2-} + H^+ $\qquad K_{a2}$

HCO_3^- + H^+ → H_2CO_3 $\qquad K_{a1}^{-1}$

Lập luận tương tự như trường hợp tính pH của muối acid (mục 5.5.6), pH_I được tính gần đúng dựa vào biểu thức:

$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$

Hay $pH_I = \frac{6,35 + 10,33}{2} = 8,34$

+ *Tại điểm tương đương 2:* Phản ứng chuẩn độ đến điểm thứ II.

Na_2CO_3 + 2HCl → H_2CO_3 + 2NaCl

Tại điểm tương đương thứ 2, thành phần của hệ tồn tại H_2CO_3 nên pH_{II} được tính dựa vào H_2CO_3, đây là một acid yếu đa chức.

$[H_2CO_3] = \frac{(0,100M)(50,0\ ml)}{150,0\ ml} = \frac{0,1}{3}M$

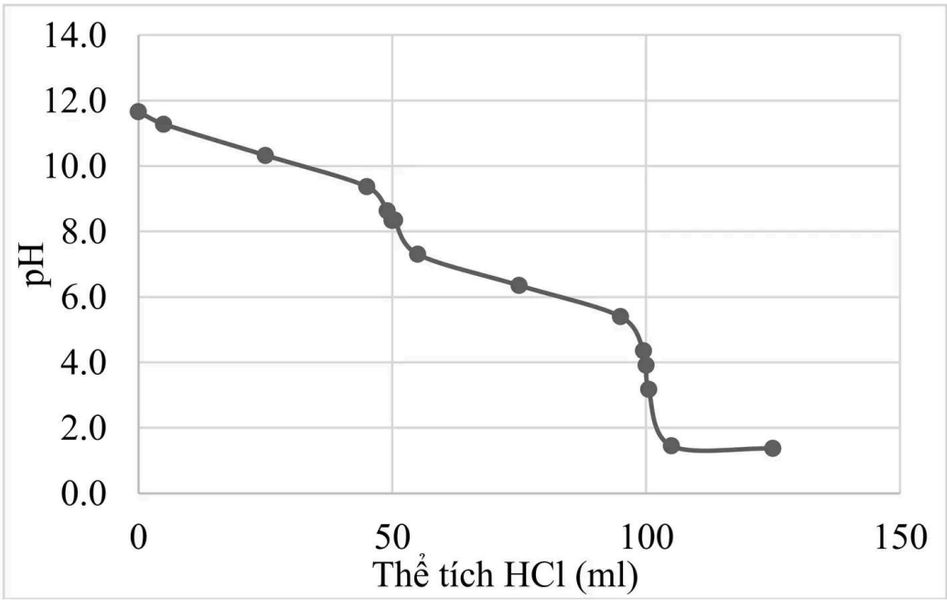
Áp dụng công thức tính pH của một acid yếu ta có:

$$pH_{II} = \frac{1}{2}\left(6{,}35 - \lg\frac{0{,}1}{3}\right) = 3{,}91$$

Có thể tóm tắt các giá trị pH và công thức tính ở Bảng 5.7, đường biểu diễn định lượng được trình bày ở Hình 5.8.

***Bảng 5.7**: Định lượng Na_2CO_3 0,100N bằng HCl 0,100N.*

Thể tích HCl thêm vào, ml	Công thức tính h	pH	Thành phần dung dịch	Ghi chú
0	$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \lg C_b)$	11,67	CO_3^{2-}	Khi chưa định phân
50	$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$	8,34	HCO_3^-	Điểm TĐ 1
100	$pH_0 = \frac{1}{2}(pK_1 - \lg C_a)$	3,91	H_2CO_3	Điểm TĐ 2



***Hình 5.8:** Đường biểu diễn định phân 50,0 ml Na_2CO_3 0,100M bằng HCl 0,100M*

Như vậy tại điểm tương đương thứ nhất với pH_I = 8,34 có thể chọn phenolphthalein làm chỉ thị chuẩn độ từ màu đỏ sang không màu pT = 8.

Tại điểm tương đương thứ hai với pH_{II} = 3,91 chỉ thị chọn là methyl dacam (pT=4).

Nhận xét:

Điểm tương đương thứ nhất (pH = 8,34) nằm trong khoảng đổi màu của chỉ thị phenolphthalein (8,3 – 10,0) và thymol xanh (8,0 – 9,6), nhưng bước nhảy định phân ở đây không rõ nên định lượng không được chính xác, có thể mắc sai số ± 10%, để khắc phục ta nên dùng một bình mẫu (chứa $NaHCO_3$ có thể thêm chỉ thị phenolphthalein) để so sánh.

Ở điểm tương đương thứ hai (pH = 3,91) nằm trong khoảng đổi màu chỉ thị methyl da cam (3,1 – 4,4), với sai số ± 1% có thể dùng chỉ thị methyl da cam.

5.5.9. Chuẩn độ hỗn hợp các đơn acid và đơn base

5.5.9.1. Chuẩn độ hỗn hợp acid mạnh và acid yếu đơn chức

Trường hợp này, phép chuẩn độ riêng từng acid hay chung cho cả 2 acid phụ thuộc vào mức độ mạnh, yếu của acid đơn chất.

- Khi hằng số phân ly của acid yếu đủ lớn, thì mới đầu khi cho dung dịch kiềm vào, chủ yếu acid mạnh bị trung hòa trước bởi sự có mặt của lượng lớn ion H^+ do acid mạnh phân ly làm hạn chế quá trình phân ly của acid yếu, nhưng do K của acid yếu đủ lớn nên khi H^+ của acid mạnh chưa bị trung hòa hết thì H^+ của acid yếu đã bị trung hòa. Như vậy không thể tiến hành chuẩn độ riêng hỗn hợp các acid mạnh (hoặc base mạnh) với acid yếu (hoặc base yếu) đơn chức. Phép chuẩn độ này là chuẩn độ tổng số acid trong hỗn hợp. pH tại điểm tương đương được tính dựa vào cân bằng thủy phân gốc acid của acid yếu .

- Trong trường hợp khi K của acid yếu không lớn nhưng phải thỏa mãn điều kiện $C.K > 10^{-8}$ thì có thể tiến hành chuẩn độ riêng từng acid, tức là trên đường cong sẽ xuất hiện hai bước nhảy chuẩn độ. Tại điểm tương đương thứ nhất pH_{eq1} được tính dựa vào cân bằng phân ly của acid mạnh.

- Điểm tương đương thứ hai được tính dựa vào cân bằng thủy phân gốc acid của acid yếu.

Việc xây dựng đường cong chuẩn độ trong trường hợp này là khá rắc rối, bởi vì trong dung dịch tại các điểm tương đương đồng thời có mặt của nhiều quá trình. Việc tổ hợp sẽ đưa đến nhiều phương trình bậc cao.

5.5.9.2. Hỗn hợp hai acid yếu đơn chức

Xét trường hợp chuẩn độ hỗn hợp gồm HA có nồng độ C_{0A} và HB có nồng độ C_{0B} chuẩn độ bằng dung dịch NaOH có nồng độ C_M.

Với hỗn hợp này, tùy thuộc vào hằng số phân ly K_a của 2 acid mà phép chuẩn độ có thể tiến hành riêng từng acid hoặc phải chuẩn độ chung.

Điều kiện để có thể chuẩn độ riêng từng acid là K_{HA}/K_{HB} hơn kém nhau 10^4 lần. Chỉ khi thỏa mãn điều kiện này trên đường cong chuẩn độ mới xuất hiện hai bước nhảy để chọn chỉ thị.

Tuy nhiên như đã nêu dù phép chuẩn độ tiến hành chung hay riêng từng acid thì việc xây dựng đường cong chuẩn độ cũng là rất phức tạp.

5.6. DUNG DỊCH ĐỆM

Khi nghiên cứu đường cong chuẩn độ ta thấy rõ ràng chúng có hai phần. Trong vùng bước nhảy pH, đường cong chuẩn độ gần như thẳng đứng, ở đây chỉ cần thêm một lượng rất ít acid hoặc base vào cũng làm cho pH thay đổi rất nhiều. Trái lại, ở các phần khác thì đường cong gần như nằm ngang. Điều đó có nghĩa là, tại đấy pH của dung dịch gần như không thay đổi khi ta thêm acid hay base vào. Ta nói rằng những dung dịch như thế có tác dụng đệm hoặc chúng là các chất đệm.

Thật vậy, xét trường hợp chuẩn độ acid yếu CH_3COOH bằng base mạnh, tại thời điểm trước điểm tương đương, dung dịch chứa cặp acid base liên hợp (CH_3COOH/CH_3COO^-) và chúng có tác dụng đệm, đó là do khi thêm một lượng acid mạnh vào, thì H^+ do acid mạnh phân ly ra sẽ tác dụng hoàn toàn với lượng base (CH_3COO^-) có mặt trong dung dịch để chuyển thành một lượng tương đương acid yếu, mà sự phân ly của acid này bị hạn chế nhiều bởi sự có mặt của base yếu liên hợp vẫn còn dư trong dung dịch.

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH$$

Hay nói cách khác, hầu hết các ion H^+ đưa vào dung dịch không ở trạng thái tự do mà kết hợp với CH_3COO^- để trở thành acid yếu ít phân ly, do đó pH của dung dịch thay đổi rất ít.

Cũng tương tự như vậy, khi thêm một lượng base mạnh vào dung dịch đệm thì nó sẽ chuyển thành một lượng tương đương base yếu do đã tác dụng với acid yếu có mặt trong dung dịch với lượng dư, mà sự phân ly của acid này bị hạn chế nhiều bởi sự có mặt của base yếu liên hợp vẫn còn dư trong dung dịch.

$$OH^- + CH_3COOH \rightleftharpoons H_2O + CH_3COO^-$$

Do đó trong trường hợp này pH gần như không thay đổi.

Ta nói rằng hỗn hợp acid acetic và natriacetate có tác dụng ***đệm***, nghĩa là có khả năng duy trì giá trị pH ban đầu không đổi dưới tác dụng của các tác nhân làm thay đổi môi trường từ bên ngoài.

Vậy: *Dung dịch đệm là dung dịch có khả năng giữ cho pH của dung dịch thay đổi không đáng kể khi thêm một lượng nhỏ acid hay base mạnh.*

5.6.1. Thành phần của dung dịch đệm

Thành phần của dung dịch đệm thường là hỗn hợp của acid yếu và base liên hợp với nó.

Đệm acid: gồm acid yếu và muối của acid yếu với base mạnh.

Ví dụ: CH_3COOH/CH_3COONa

Đệm base: gồm base yếu và muối của base yếu với acid mạnh.

Ví dụ: NH_3/NH_4Cl.

Đệm kép: gồm nhiều cặp acid – base.

Ví dụ: hỗn hợp H_3BO_3, H_3PO_4, CH_3COOH và NaOH có thể đệm pH từ 2 đến 12.

5.6.2. Tính pH của dung dịch đệm – phương trình Henderson – Hasselbalch

Xét dung dịch đệm gồm acid yếu HA (nồng độ C_a) và base liên hợp A^- (nồng độ C_b)

Ta có cân bằng: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\rightarrow [H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Một cách gần đúng có thể lấy nồng độ lúc cân bằng gần bằng nồng độ ban đầu tức là $[HA] \approx C_a$ và $[A^-] \approx C_b$ (vì HA là acid yếu đồng thời có mặt A^- nên sự điện ly HA là không lớn). Và lấy -logarit hai vế phương trình ta được:

$$pH = pK_a - \log\frac{C_a}{C_b} \qquad (5.30)$$

Phương trình (5.30) được gọi là phương trình Henderson – Hasselbalch.

Từ công thức này ta thấy ***khi pha loãng dung dịch đệm***, cả C_a và C_b đều thay đổi cùng tỷ lệ như nhau và tức là tỷ số $\frac{C_a}{C_b}$ không thay đổi. Do đó, pH của dung dịch đệm hầu như không thay đổi khi pha loãng.

Ví dụ 5.2

Trộn 40 ml dung dịch NH_3 0,0100M (pK_a= 9,25) với 60 ml dung dịch NH_4Cl 0,0100M. Tính pH của dung dịch thu được.

Giải

Dễ thấy dung dịch sau khi trộn chính là dung dịch đệm base NH_3/NH_4Cl

Nồng độ các chất sau khi trộn.

$C_{NH_3} = \frac{0,01\times40}{40+60} = 0,004$ M

$C_{NH_4Cl} = \frac{0,01\times60}{40+60} = 0,006$ M

Áp dụng công thức: $pH = pK_a - \log\frac{C_a}{C_b} = 9,25 - \log\frac{0,006}{0,004} = 9,07$

Ví dụ 5.3

Tính pH của dung dịch được điều chế bằng cách trộn lẫn 0,0100 mol HA mạnh trung bình (pK_a = 2,000) với 0,0100 mol A^- vào nước cất và định mức tới vạch 1,0 lít.

Giải

Theo phương trình Henderson–Hasselbalch

$pH \approx pK_a = 2,00$

Xét cân bằng: $HA\ (aq) \rightleftharpoons H^+\ (aq) + A^-\ (aq)$

$(0,0100 - x) \quad x \quad (0,0100 + x)$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x(0,0100+x)}{(0.0100-x)} = 10^{-2,00}$$

$\rightarrow x = 0,000414M \rightarrow pH = -\log[H^+] = 2,38$

Như vậy pH của dung dịch là 2,38 chứ không phải là 2,00 (tính theo phương trình).

Sau khi trộn lẫn, nồng độ của [HA] và $[A^-]$ thay đổi:

$[HA] = 0,0100 - 0,00414 = 0,00586M$

$[A^-] = 0,0100 + 0,00414 = 0,0141M$

Phương trình Henderson – Hasselbalch luôn đúng vì nồng độ [HA] và $[A^-]$ trong phương trình là nồng độ cân bằng. Tuy nhiên, sẽ là không thích hợp nếu lấy $[HA] = C_a$ và $[A^-] = C_b$ là các nồng độ ban đầu, trong trường hợp HA là acid mạnh trung bình, sự phân ly của HA là đáng kể.

Ví dụ 5.4

Tính thể tích NaOH 0,500M cần thêm vào 10,0g trishydrochloride (pK_a= 8,07) để điều chế được 250 ml dung dịch đệm pH = 7,60.

Giải

Số mol trishydrochloride là: 10,0/157,596 = 0,0635 mol

	BH^+	+	OH^-	→	B
Số mol ban đầu	0,0635		x		-
Số mol cân bằng	0,0635 - x		-		x

Áp dụng phương trình Henderson-Hasselbalch:

$$pH = 7,60 = 8,07 + \log\frac{x}{0,0635-x}$$

$$x = 0,0160 \text{ mol}$$

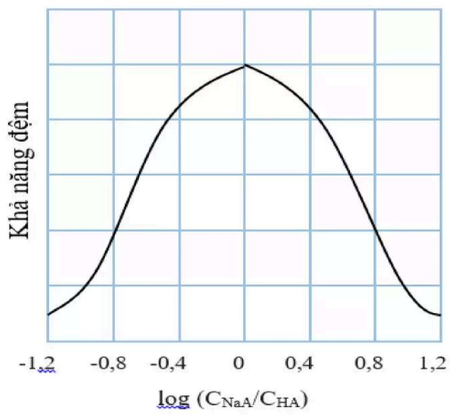
$$V_{NaOH} = 32,0 \text{ ml.}$$

5.6.3. Đệm năng

Để đặc trưng tác dụng đệm của dung dịch, Van Slyke đã đưa ra khái niệm **đệm năng β**, nó là số **mol** base mạnh (hoặc acid mạnh) phải cho vào 1 lít dung dịch để làm tăng (hoặc giảm) pH 1 đơn vị.

$$\beta = \frac{db}{dpH} = -\frac{da}{dpH} \qquad (5.31)$$

Trong đó: β là đệm năng; db là số mol base mạnh; da là số mol acid mạnh; dpH là độ tăng hoặc giảm pH ứng với số mol base mạnh hoặc acid mạnh đã thêm vào, dấu âm chỉ ra rằng pH giảm khi thêm acid vào. Hình 5.9 thể hiện sự phụ thuộc của đệm năng theo logarit ($[A^-]/[HA]$).



Hình 5.9: *Sự phụ thuộc của đệm năng theo logarit ($[A^-]/[HA]$)*

Dĩ nhiên khi β càng lớn thì dung dịch đệm có khả năng đệm càng cao. Giá trị đệm năng phụ thuộc vào nồng độ các acid và base liên hợp dùng để điều chế dung dịch đệm và phụ thuộc vào quan hệ nồng độ giữa chúng. Nghiên cứu cho thấy, đối với dung dịch đệm gồm đơn acid yếu và base liên hợp với nó thì đệm năng sẽ có giá trị cực đại khi nồng độ của acid yếu và base liên hợp với nó bằng nhau tức $C_a = C_b$ (Hình 5.9). Khi đó, pH = pK_a.

Do đó, trong thực nghiệm người ta thường pha dung dịch đệm có nồng độ acid và base bằng nhau và chọn dung dịch đệm có pK_a gần bằng giá trị pH cần đệm.

5.6.4. Các yếu tố ảnh hưởng tới giá trị pH của dung dịch đệm

Phương trình Henderson-Hasselbalch cho phép tính toán pH của dung dịch đệm với nồng độ dạng acid và base cân bằng và đã tính tới sự ảnh hưởng của hệ số hoạt độ. Tuy nhiên, lý do lớn nhất mà pH của dung dịch đệm được tính theo phương trình Henderson-Hasselbalch và pH thực tế đo được có sự khác nhau trong nhiều trường hợp là do chúng ta luôn xem cường độ ion μ = 0, hệ số hoạt độ là 1.

Do đó, nếu biết được cường độ ion và giá trị pK_a tương ứng, áp dụng phương trình Henderson-Hasselbalch, kết quả pH tính toán sẽ phù hợp hơn với thực tế.

Sự ảnh hưởng cường độ ion lên giá trị pH của dung dịch đáng kể khi cường độ ion lớn. Ví dụ, dung dịch đệm dự trữ phosphate 0,5M có pH = 6,60; khi pha loãng 10 lần để đạt nồng độ 0,05M, pH tăng lên đáng kể là 6,90.

Ngoài ra, pK_a phụ thuộc vào nhiệt độ, giá trị pK_a cho trong bảng được tính tại 25^0C. Đây cũng là nguyên nhân làm sai lệch pH tính toán với pH thực tế. Ví dụ, dung dịch đệm tris có pH = 8,07 tại 25^0C; pH = 8,7 tại 4^0C và đạt giá trị 7,7 tại 37^0C.

5.6.5. Pha chế dung dịch đệm

Trên thực tế, muốn điều chế một dung dịch đệm với giá trị pH nhất định, chúng ta không tính toán nồng độ dạng acid và dạng base liên hợp rồi trộn lẫn. Cách điều chế dung dịch đệm được tiến hành với các bước như trong ví dụ: Điều chế 1,00 lít dung dịch đệm Trishydrochoride (157,596 g/mol) với pH 7,60.

Cân một lượng tris hydrochoride để được 0,100 mol, hòa tan vào cốc đã chứa sẵn khoảng 800 ml nước cất.

Nhúng điện cực pH vào dung dịch để kiểm soát pH.

Thêm dung dịch NaOH 1M vào cho tới khi pH của dung dịch là 7,60.

Chuyển dung dịch trong cốc vào bình định mức 1 lít, lưu ý tráng cốc vài lần bằng nước cất.

Thêm nước cất tới vạch và lắc đều.

5.7. ỨNG DỤNG CỦA PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ACID BASE

Nói chung phép chuẩn độ acid – base rất cần thiết cho bất kỳ một phương pháp phân tích nào trong hóa học, bởi vì phải nói rằng khi tiến hành một nghiên cứu nào theo lĩnh vực hóa học, đều không thể không xác định nồng độ các dung dịch acid, base mà trong nhiều lĩnh vực khoa học có liên quan đến hóa học.

5.7.1. Điều chế dung dịch tiêu chuẩn các acid – base

- Tất cả các acid – base mạnh không bao giờ có thể pha chế nồng độ chính xác đi từ lượng cân hay đi từ thể tích của dung dịch đậm đặc, bởi vì bản thân các acid – base mạnh đều bị ảnh hưởng của nhiều yếu tố, dẫn đến hàm lượng và nồng độ ban đầu thay đổi trong quá trình bảo quản. Vì thế chỉ có thể dựa vào phép chuẩn độ acid – base để xác định lại chính xác nồng độ của các chất đó. Nguyên tắc của một phép chuẩn độ là:

- Nếu acid và base ban đầu là chất lỏng thì ta phải đo khối lượng riêng, từ đó dựa vào bảng tra cứu để xác định nồng độ. Tiếp đó là tính toán để có thể lấy thể tích cần thiết dung dịch ban đầu và đem pha loãng để được một thể tích cần thiết với nồng độ gần đúng. Cuối cùng tiến hành một phép chuẩn độ acid – base để có nồng độ chính xác, đương nhiên phải dựa vào một chất chuẩn acid hay base.

Ví dụ 5.5

Cần phải lấy bao nhiêu ml dung dịch acid sulfuric đậm đặc (tỷ trọng bằng 1,84 g/cm^3, chứa 96% H_2SO_4) để chuẩn bị 5 lít dung dịch có nồng độ khoảng 0,1N.

Giải

Trước tiên phải tính xem cần bao nhiêu gam H_2SO_4 khan để điều chế 5 lít dung dịch H_2SO_4 0,1N.

Vì $E_{H_2SO_4} = \frac{98}{2} = 49$ nên trong 1 lít dung dịch H_2SO_4 0,1N chứa 0,1 đương lượng gam, vậy để điều chế 5 lít phải cần: $0,1 \times 49 \times 5 \approx 25$ g.

Tiếp theo cần phải tính lượng H_2SO_4 96% cần phải lấy để được 25 g H_2SO_4 khan.

Trong 100 g dung dịch H_2SO_4 96% có chứa 96 g H_2SO_4

Trong x g dung dịch H_2SO_4 96% có chứa 25 g H_2SO_4

Hay x = $\frac{25 \times 100}{96} = 26$ g

Vì trọng lượng của H_2SO_4 96% là 1,84 g/cm^3 nên thể tích H_2SO_4 96% cần phải lấy là: $V = \frac{26}{1,84} = 14$ ml

Vậy, để điều chế 5 lít dung dịch acid sulfuric 0,1 N cần phải lấy 14 ml dung dịch H_2SO_4 96% (có tỷ trọng bằng 1,84 g/cm^3) pha loãng bằng nước (rót acid vào nước) đến thể tích 5 lít.

Sau đó xác định nồng độ chính xác của H_2SO_4 0,1 N bằng một dung dịch chuẩn base.

- Nếu acid hoặc base là những chất rắn (không tinh khiết) thì có thể tính toán lượng cân cần thiết để hòa tan vào nước được một dung dịch có nồng độ gần đúng rồi đem tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn base hay acid khác.

5.7.2. Xác định một số nguyên tố

Vài nguyên tố như C, N, S, Cl, Br, F,… được định lượng bằng phương pháp trung hòa. Tùy trường hợp, những nguyên tố này được chuyển thành acid hay base vô cơ để được chuẩn độ.

5.7.2.1. Nitrogen

Nitrogen thường có trong acid amin, protein, thuốc nhuộm,… Phương pháp chung để xác định nitrogen hữu cơ là phương pháp Kjeldahl.

Nguyên tắc: Mẫu thử được phân hủy bằng H_2SO_4 đậm đặc, nóng. Nitơ phân hủy thành ion ammonium. Dung dịch chứa ion này được làm lạnh, pha loãng, đem chưng cất trong dung dịch NaOH. Amoniac giải phóng ra được hấp thụ vào dung dịch chứa acid, xác định lượng acid dư bằng phương pháp chuẩn độ trung hòa.

Ví dụ 5.6

0,7121 g bột mì được xác định bằng phương pháp Kjeldahl. Lượng NH_3 tạo thành được phản ứng hoàn toàn với 25,00 ml HCl 0,04977M. Lượng HCl dư trong dung dịch được chuẩn độ với NaOH 0,04012M thì hết 3,97 ml. Tính % protein trong bột mì. Biết % protein = %N × 5,7

Giải

Số mmol HCl ban đầu = 25,00 × 0,04977 = 1,2443

Số mmol HCl dư = Số mmol NaOH = 3,97 × 0,04012 = 0,1493

Số mmol N trong mẫu = 1,2443 - 0,1493 = 1,0850

$$\% \text{ N} = \frac{1,0850}{0,7121} \times 100 = 2,1341\ \%$$

% protein = 2,1341 × 5,7 = 12,16 %.

5.7.2.2. Định lượng Sulfur

Sulfur trong những chất sinh học được xác định bằng cách đốt cháy lưu huỳnh trong khí O_2.

S → SO_2 (hoặc SO_3) thu thập và chưng cất.

SO_2 (khí) + H_2O_2 → H_2SO_4

Chuẩn độ H_2SO_4 bằng base chuẩn.

5.7.3. Định lượng các hợp chất vô cơ

(1) Định lượng muối ammoniac: Dùng base đẩy ammoniac ra rồi chưng cất bằng dụng cụ Kjeldahl.

(2) Định lượng nitrat và nitrit: Dùng hợp kim Devarda (50% Cu, 45% Al, 5% Zn) hoặc hợp kim Arnd (60% Cu, 40% Mg) để khử những ion này thành ion ammonium rồi chưng cất hoàn toàn để lấy amoniac và định lượng.

(3) Định lượng hỗn hợp NaOH và Na_2CO_3

Như được trình bày ở mục (5.5.6), Na_2CO_3 có hai điểm tương đương trên đường cong chuẩn độ và muối này được chuẩn độ khác nhau với phenolphthalein và methyl da cam. Trong trường hợp này, đối với Na_2CO_3 do $K_{b1} = WKa_2^{-1} = 10^{-14}. 10^{10,33} = 10^{-3,67}$ cũng đủ lớn nên không thể chuẩn độ riêng NaOH. Tức là phép chuẩn độ tiến hành trước hết là chuẩn độ base mạnh đơn chức với nấc thứ nhất của base đa chức. Phép chuẩn độ tiếp theo là chuẩn độ đến nấc thứ hai của base đa chức.

- Điểm tương đương thứ nhất phép chuẩn độ gồm:

$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$ (1)

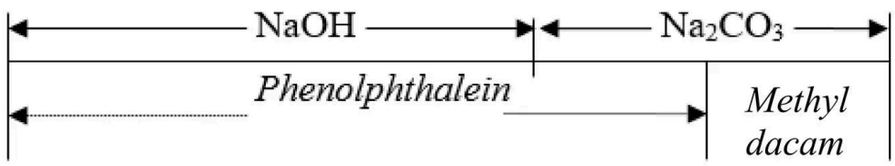
$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl$ (2)

- Tại điểm tương đương hai, phản ứng chuẩn độ sau:

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2 \qquad (3)$$

Khi dùng chỉ thị phenolphthalein (pH chuyển màu từ 8,3 – 10,0), tại thời điểm dung dịch chuẩn độ chuyển từ màu đỏ sang không màu là lúc toàn bộ NaOH (phản ứng 1) và nấc thứ nhất của Na_2CO_3 (phản ứng 2) đã được định lượng. Sau đó thêm vào methyl da cam (pH chuyển màu từ 3,1 – 4,4) và tiếp tục chuẩn độ đến khi dung dịch chuyển màu thì sẽ định lượng hết nấc hai của Na_2CO_3 (phản ứng 3).

Có thể biểu diễn sơ đồ phép chuẩn độ như dưới đây.



5.7.4. Định lượng các nhóm chức hữu cơ

Có thể chuẩn độ trực tiếp hoặc gián tiếp.

❖ **Định lượng nhóm acid sulfonic và carboxylic:** Acid sulfonic là acid mạnh, dễ hòa vào nước rồi chuẩn độ trực tiếp bằng base.

Có nhiều acid carboxylic không hòa tan nhiều trong nước nên không định lượng trực tiếp được. Trong trường hợp này, acid được hòa trong C_2H_5OH và chuẩn độ bằng nước kiềm hoặc acid này được hòa trong một lượng base thừa chuẩn rồi định lượng kiềm thừa bằng dung dịch acid đã biết nồng độ.

❖ **Định lượng nhóm amin**

Amin mạch thẳng thường có hằng số phân ly khoảng 10^{-5}. Do đó được chuẩn độ trực tiếp bằng acid mạnh.

Amin thơm (anilin và dẫn xuất) và amin vòng thơm thường rất yếu, trong môi trường nước ($K_b \approx 10^{-10}$) có thể chuẩn độ bằng phương pháp chuẩn độ ngược hoặc định lượng trong môi trường khan.

Amin vòng thơm bão hòa (piperidin) có khuynh hướng kết hợp với amin thẳng và được chuẩn độ trong môi trường nước.

Có nhiều amin quá yếu trong môi trường nước phải được chuẩn độ trong môi trường như acid acetic để tăng tính kiềm.

❖ **Định lượng nhóm ester**: Ester thường được xác định bằng cách xà phòng hóa với một lượng base dư chính xác đã biết độ chuẩn.

$$R_1COOR_2 + OH^- \rightarrow R_1COO^- + R_2OH$$

Lượng base thừa được chuẩn độ bằng dung dịch acid chuẩn. Tốc độ xà phòng hóa tùy thuộc vào mỗi loại ester. Có ester cần vài giờ đun nóng để hoàn tất quá trình. Một ít ester tốc độ nhanh cho phép chuẩn độ trực tiếp bằng base. Thông thường, tiến hành bằng cách đun ester và KOH 0,5M hồi lưu trong 1-2 giờ. Sau khi làm lạnh, lượng base thừa được chuẩn độ bằng acid. Đơn vị đo lường thường dùng là "chỉ số ester" hay "chỉ số xà phòng hóa" là số miligam KOH cần thiết để trung hòa acid tự do và xà phòng hóa các ester có trong 1 gam chất khảo sát.

❖ **Định lượng nhóm hydroxyl**

Nhóm OH trong những hợp chất hữu cơ có thể xác định bằng cách ester hóa với các anhydrid carboxylic hay chloride khác nhau. Hai thuốc thử thường dùng là: anhydrid acetic và anhydrid phlatic.

Với anhydrid acetic thì phản ứng sẽ là:

$$(CH_3CO)_2O + ROH \rightarrow CH_3COOR + CH_3COOH$$

Sự acetyl hóa thường được thực hiện bằng cách trộn cẩn thận mẫu thử với một thể tích đã biết anhydrid acetic đã biết trong pyridin. Sau khi đun nóng, thêm nước vào để thủy phân những anhydride không phản ứng:

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$$

Sau đó chuẩn độ acid acetic bằng dung dịch KOH hay NaOH. Song song thực hiện mẫu trắng.

Nếu có amin thì chuyển sang amid bằng anhydride acetic.

Trong các dược điển có trình bày "***chỉ số acetyl hay chỉ số acetyl hóa pyridin***" là số miligam acid acetic cần để ester hóa những sản phẩm có nhóm chức hydroxyl OH trong một gam chất khảo sát.

❖ **Định lượng nhóm carbonyl**

Nhiều aldehyde và ketone có thể được xác định bằng dung dịch hydroxylamine hydrocroric. Phản ứng này tạo oxim.

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + NH_2OH.HCL \rightarrow \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}NOH + HCl + H_2O$$

R_2 có thể là nguyên tử H. Sau phản ứng, HCl phóng thích được chuẩn độ bằng base. Ở đây các điều kiện phản ứng cũng thay đổi tùy chất. Ví dụ, đối với aldehyd chỉ cần 30 phút là đủ. Nhiều ketone khác phải đun hồi lưu với thuốc thử trong 1 giờ.

Chỉ số hydroxylamine: là số miligam KOH cần để trung hòa các acid sinh ra do phản ứng của một lượng thừa chlorhydrat hydroxylamin với 1 gam chất khảo sát.

❖ **Định lượng muối**

Lượng muối toàn phần trong một dung dịch có thể được xác định chính xác bằng dung dịch chuẩn acid hoặc base. Khi cho qua cột trao đổi nhựa ion, muối này chuyển thành một đương lượng acid hay base và có thể định lượng bằng phương pháp trung hòa.

Acid chuẩn hay base chuẩn cũng được điều chế bằng nhựa trao đổi ion. Người ta dùng một lượng dung dịch chứa một lượng muối tinh khiết đã biết như NaCl được rửa qua cột nhựa và pha loãng đến một thể tích biết được. Muối này phóng thích một lượng đương lượng acid hay base từ nhựa trao đổi, sau đó định phân lượng acid hay base bằng phương pháp trung hòa.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

5.1. Tính nồng độ mol của dung dịch NaOH biết thêm 22,63 ml dung dịch NaOH vào 41,34 ml dung dịch chứa 1,214 g acid cyclohexylamino ethanesulfonic ($C_8H_{17}NO_3S$; 207,29 g/mol), pH của dung dịch là 9,24.

5.2. Hãy tính độ phân ly, hằng số phân ly của dung dịch acid axetic 0,1N cho biết pH của dung dịch trên bằng 2,87.

5.3. Hãy tính pH của các dung dịch:

a. acid fomic 0,01 N, cho biết $K_{HCOOH} = 2.10^{-4}$.

b. NH_4OH 0,01 N, cho biết K của nó bằng $1,8.10^{-5}$.

5.4. Hãy tính pH của dung dịch chứa CH_3COOH 0,01 M và CH_3COONa 0,1 M.

5.5. Hãy tính pH của dung dịch chứa NH_4OH 0,2 M và NH_4Cl 0,01 M.

5.6. Hãy tính hằng số thủy phân và pH của dung dịch NH_4Cl 0,01 N ở 22^0C.

5.7. Hãy tính pH của hỗn hợp đệm gồm;

a. CH_3COOH 0,01 M và CH_3COOK 0,01 M.

b. CH_3COOH 0,01 M và CH_3COOK 0,05 M.

c. CH_3COOH 0,5 M và CH_3COOK 0,01 M

5.8. Tính pH của các trường hợp sau:

a. 100 ml HCOOH 0,025 M và HCOONa 0,015 M

b. 50 ml NH_3 0,12 M và 3,25 ml HCl 1 M

5.9. Tính pH của dung dịch trong các trường hợp sau:

a. Pha loãng 20,0 ml dung dịch acid formic HCOOH 0,175 M thành 45,0 ml dung dịch bằng nước cất

b. Trộn lẫn 20,0 ml dung dịch acid formic HCOOH 0,175 M với 25,0 ml dung dịch NaOH 0,140 M

c. Trộn lẫn 20,0 ml dung dịch acid formic HCOOH 0,175 M với 25,0 ml dung dịch NaOH 0,200 M

d. Trộn lẫn 20,0 ml dung dịch acid formic HCOOH 0,175 M với 25,0 ml dung dịch natri format HCOONa 0,200 M

5.10. Tính sự thay đổi pH của dung dịch khi thêm 0,50 mol một acid mạnh vào 100,0 ml hỗn hợp chứa acid lactic (K_a=1,38x10^{-4}, 25^oC) 0,0800 M và natri lactat 0,0200 M.

5.11. a. Tính tỷ lệ HCOOH 0,175 M và HCOONa 0,200 M cần lấy để pha được dung dịch đệm có pH = 3,9.

b. Làm thế nào để điều chế 1,00 lít dung dịch đệm pH 9,60 từ dung dịch Na_2CO_3 0,300 M và HCl 0,200 M.

5.12. Tính đương lượng gam của acid oxalic dehydrate ($H_2C_2O_4.2H_2O$, 126,066 g/mol) khi chuẩn độ tới điểm cuối bằng (a) chỉ thị bromocresol xanh và (b) chỉ thị phenolphthalein.

5.13. Phương pháp Kjeldahl được sử dụng để phân tích 256 µL của 1 dung dịch chứa 37,9 mg protein/ml. NH_3 giải phóng dẫn vào 5,00 ml dung dịch HCl 0,0336 M, acid còn dư chuẩn độ tới điểm tương đương với chỉ thị phenolphthalein cần 6,34 ml dung dịch NaOH 0,010 M. Tính phần trăm khối lượng nitro trong protein.

5.14. Chuẩn độ một loạt 25,00 ml các dung dịch từ (**a**) tới (**e**) bằng dung dịch acid mạnh. Thành phần các dung dịch có thể chứa 1 hoặc 2 chất là: NaOH, Na_2CO_3 và $NaHCO_3$. Kết quả chuẩn độ thể hiện trong bảng sau:

Dung dịch	(1)	(2)
(a)	22,42	22,44
(b)	15,67	42,13
(c)	29,64	36,42
(d)	16,12	32,23
(e)	0,00	33,33

(1) tương ứng với thể tích acid mạnh khi chỉ thị phenolphthalein đổi màu.

(2) tương ứng với thể tích acid mạnh khi chỉ thị bromocresol xanh đổi màu.

- Xác định thành phần của dung dịch từ (**a**) tới (**e**)

- Tính nồng độ dung dịch (mg/ml) của các dung dịch từ (**a**) tới (**e**)

5.15. Chuẩn độ 100,0 ml dung dịch acid yếu HA 0,100 M (pK_a = 5,00) bằng dung dịch KOH 1,00 M. Tìm pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ tại các thời diểm cho thể tích dung dịch KOH là: 0,00; 1,00; 5,00; 900; 9,90; 10,00; 10,10 và 12,00 ml.

5.16. Chuẩn độ 100 ml dung dịch base yếu B 0,100 M ($pK_b = 5$) bằng dung dịch $HClO_4$ 1 M. Tìm pH tại các thời điểm thêm acid vào với thể tích Va = 0,00; 1,00; 5,00; 900; 9,90; 10,00; 10,10 và 12,00 ml.

5.17. Tính pH của dung dịch ở trạng thái cân bằng khi định phân dung dịch NaF 0,03 M bởi $HClO_4$ 0,06 M?

5.18. Một dung dịch được điều chế bằng cách hòa tan 0,1947 g HgO vào 20 ml nước chứa 4 g KBr. Chuẩn độ bằng dung dịch acid HCl, cần 17,98 ml để đạt điểm tương đương với chỉ thị phenolphthalein. Xác định nồng độ mol của HCl.

5.19. Tính pH tại điểm tương đương và từ đó đề nghị một chỉ thị thích hợp cho các trường hợp định phân sau tương ứng với các phản ứng chuẩn độ (acid mạnh và base mạnh đóng vai trò là các dung dịch chuẩn, nồng độ 0,05 N). Giải thích lý do lựa chọn chỉ thị và mô tả sự thay đổi màu sắc của chỉ thị.

a. $H_2CO_3 + NaOH \rightarrow NaHCO_3 + H_2O$

H_2CO_3 có $pK_{a1} = 6,35$; $pK_{a2} = 10,33$

b. $H_2T + 2NaOH \rightarrow Na_2T + 2H_2O$

H_2T là acid tartaric có $K_{a1} = 9,1.10^{-4}$; $K_{a2} = 4,3.10^{-5}$

c. $NH_2C_2H_4NH_2 + 2HCl \rightarrow ClNH_3C_2H_4NH_3Cl$

$NH_2C_2H_4NH_2$ có $pK_{a1} = 9,96$; $pK_{a2} = 7,18$

5.20. Hòa tan 0,7513 g mẫu quặng boric bằng lượng dung môi thích hợp, chuyển hết thành $Na_2B_4O_7$ và chuẩn độ dung dịch thu được cần 30,79 ml dung dịch HCl 0,1129 M. Biểu diễn kết quả phân tích theo phần trăm khối lượng của:

a. $Na_2B_4O_7$

b. $Na_2B_4O_7.10\ H_2O$

c. B_2O_3

d. B

5.21. Hàm lượng formaldehyde được xác định bằng cách như sau: cho 0,2985 gram mẫu lỏng vào cốc, thêm 50,0 ml dung dịch NaOH 0,0959 M và 50 ml dung dịch H_2O_2. Gia nhiệt để phản ứng xảy ra như sau:

$$OH^- + HCHO + H_2O_2 \rightarrow HCOO^- + 2\ H_2O$$

Làm lạnh, base dư được chuẩn độ bằng 22,71 ml dung dịch H_2SO_4 0,053700 M. Tính phần trăm khối lượng HCHO (30,026 g/mol) trong mẫu.

5.22. Chuẩn độ 50,00 ml mẫu rượu vang trắng chứa acid tartaric ($H_2CH_4O_6$, 150,09 g/mol) cần 24,57 ml dung dịch NaOH 0,03291 M để chỉ thị phenolphthalein đổi màu. Tính khối lượng acid tartaric (g) trong 100,0 ml mẫu rượu biết 2 proton của acid tham gia phản ứng với NaOH.

CHƯƠNG VI
PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC
(COMPLEXON)

MỤC TIÊU

- ***Nắm được các nội dung cơ bản của phức chất.***
- ***Nắm được cấu tạo của các complexon, phức chất của ion kim loại với EDTA.***
- ***Xây dựng được đường định phân, cách xác định điểm tương đương trong phương pháp chuẩn độ bằng complexon.***
- ***Trình bày được các kỹ thuật chuẩn độ.***

6.1. ĐẠI CƯƠNG VỀ PHỨC CHẤT

6.1.1. Định nghĩa

Phức chất là những hợp chất được cấu tạo từ sự kết hợp giữa kim loại M với các phối tử (ligand) L. Đó là các ion hoặc phân tử có khả năng tạo liên kết phối trí (liên kết cho nhận) với kim loại M.

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n$$

Có nhiều cách phân loại phức chất.

Dựa vào số nguyên tử M trong phức chất, phân loại thành:

- Phức đơn nhân: Gồm 1 ion kim loại trung tâm (M); $Ag(NH_3)_2$; HgI_4^{2-};…; ML_n

- Phức đa nhân: nhiều ion kim loại liên kết với nhau và liên kết với phối tử L: M_mL_n.

Dựa vào phối tử L, phân loại thành:

- Phức phức đơn càng: một loại phối tử L: ML_n.

- Phức phức đa càng: kim loại liên kết với nhiều phối tử.

$$M + pX + qY \rightleftharpoons MX_pY_q$$

Trong thực tế thường gặp phức đa càng, nhất là quá trình tạo phức thực hiện trong dung dịch có nồng độ H^+ hoặc OH^- cao (phức proton hóa, phức hydroxyl MOH_xL_y,...). Tuy nhiên trong giáo trình này, trọng tâm nghiên cứu là cân bằng phức đơn nhân ML_n.

6.1.2. Hằng số cân bằng tạo phức

Phức chất trong dung dịch cũng phân ly như các muối đơn giản, có phức chất phân ly hoàn toàn, có phức chất phân ly không hoàn toàn, nghĩa là có phức chất bền và phức chất không bền.

Độ bền của phức rất khác nhau và phụ thuộc vào bản chất của ion kim loại, của phối tử và môi trường.

Xét phản ứng giữa Zn^{2+} và phối tử NH_3.

$$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+} \qquad (6.1)$$

Phản ứng (6.1) được gọi là phản ứng tạo phức, sản phẩm của phản ứng được gọi là phức chất của ion kim loại với phối tử. Hằng số cân bằng của phản ứng được gọi là hằng số tạo thành phức (hoặc hằng số bền) K_f. Ví dụ, phản ứng giữa Zn^{2+} và NH_3 có hằng số cân bằng là:

$$K_f = \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]^4} = 5{,}5.10^7 \qquad (6.2)$$

Phản ứng ngược của phản ứng (6.1) là phản ứng phân ly của phức và được mô tả bởi hằng số phân ly K_D.

$$K_D = 1/K_f$$

Thực tế, phức $Zn(NH_3)_4^{2+}$ được tạo thành qua 4 bước như sau:

$$Zn^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)^{2+}$$

$$K_1 = \frac{[Zn(NH_3)^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]} = 10^{2,18}$$

$$Zn(NH_3)^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_2^{2+}$$

$$K_2 = \frac{[Zn(NH_3)_2^{2+}]}{[Zn(NH_3)^{2+}][NH_3]} = 10^{1,25}$$

$$Zn(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_3^{2+}$$

$$K_3 = \frac{[Zn(NH_3)_3^{2+}]}{[Zn(NH_3)_2^{2+}][NH_3]} = 10^{2,31}$$

$$Zn(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}$$

$$K_4 = \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn(NH_3)_3^{2+}][NH_3]} = 10^{1,96}$$

Để tránh nhầm lẫn, có thể chia hằng số tạo phức thành hai loại, hằng số tạo thành từng bước (K_i) và hằng số tạo thành tổng hợp (hằng số tạo phức tổng hợp) (β_i).

Vì thế, có thể biểu diễn các quá trình tạo phức trên qua hằng số tạo thành tổng hợp β như sau:

$Zn^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)^{2+}$ $\beta_1 = K_1$

$Zn^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_2^{2+}$ $\beta_2 = K_1K_2$

$Zn^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_3^{2+}$ $\beta_3 = K_1K_2K_3$

$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}$ $\beta_4 = K_1K_2K_3K_4$

Hay $\beta_n = \prod_n^i K_i$

β_2 được gọi là hằng số bền tổng cộng của hai phản ứng đầu trong 4 phản ứng trên. β_3 được gọi là hằng số bền tổng cộng của ba phản ứng đầu trong 4 phản ứng trên và β_4 được gọi là hằng số bền tổng cộng của bốn phản ứng trên.

Xét trường hợp tổng quát phản ứng giữa ion kim loại M và phối tử L.

Phản ứng tạo phức theo từng bước giữa ion kim loại M và phối tử L được viết như sau:

$M + L \rightleftharpoons ML$ $K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$

$ML + L \rightleftharpoons ML_2$ $K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$

.....

$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$ $K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$

Phản ứng tạo phức tổng là:

$M + 2L \rightleftharpoons ML_2$ $\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$

$M + nL \rightleftharpoons ML_n$ $\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$

Từ đây ta có thể viết:

$[ML] = K_1[M][L] = \beta_1[M][L]$

$[ML_2] = K_2[L][ML] = K_1K_2[M]\,[L]^2 = \beta_2\,[M]\,[L]^2$

$[ML_n] = K_n[L][ML_{n-1}] = K_1K_2 \ldots K_n[M]\,[L]^n = \beta_n\,[M]\,[L]^n$

K_i là hằng số bền của phức thứ i: ML_i,

β_n là hằng số bền toàn phần của phức ML_n:

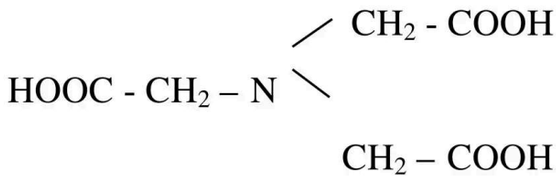
$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_1K_2 \ldots K_n = \prod_n^i K_i \qquad (6.3)$$

6.2. PHỨC CHẤT CỦA KIM LOẠI VỚI COMPLEXON

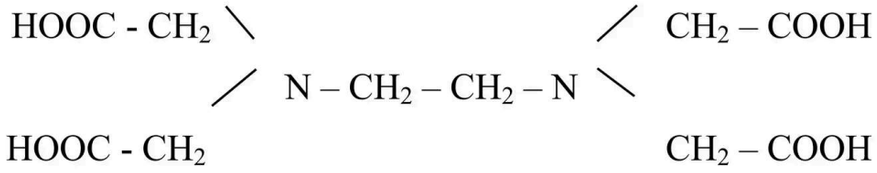
6.2.1. Định nghĩa và cấu tạo của complexon

Complexon là những acid hữu cơ hoặc là dẫn xuất của acid polycarboxylic. Có ba complexon quan trọng thường dùng là:

Complexon I: acid nitrilotriacetic (NTA), ký hiệu là H_3Y, còn gọi là trilon A (M = 191,1 g/mol).



Complexon II: là acid ethylenediaminetetraacetic (EDTA), là một acid aminocarboxylic, ký hiệu là H_6Y^{2+} (M = 292,1), có công thức cấu tạo là:



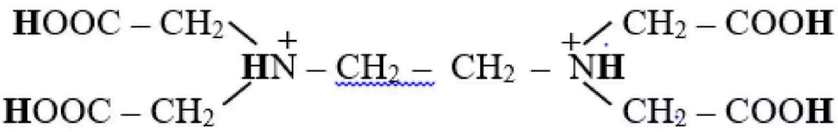
EDTA là một acid yếu 6 nấc với các giá trị hằng số pK_a là:

pK_1 = 0,0 (COO**H**) pK_2 = 1,5 (COO**H**) pK_3 = 2,00 (COO**H**)

pK_4 = 2,69 (COO**H**) pK_5 = 6,13 (N**H**$^+$) pK_6 = 10,37 (N**H**$^+$)

(Các giá trị pK được đo ở 25^{0}C, lực ion μ = 0,1M, ngoại trừ pK_1, được đo tại lực ion μ = 1M)

Các nguyên tử hydro có tính acid được đánh dấu (in đậm) là các nguyên tử bị mất khi hình thành phức kim loại.

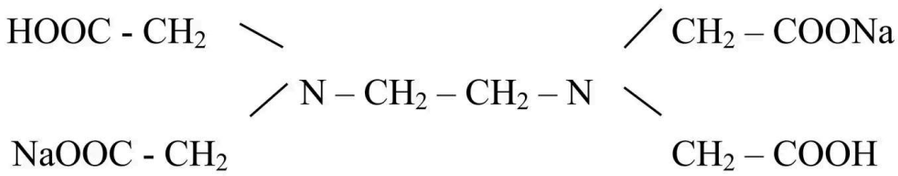


Giá trị của bốn pK đầu tiên áp dụng cho proton carboxyl và hai proton cuối cùng là đối với proton amoni. Acid trung tính là tetraprotic, với công thức H_4Y.

Các hằng số acid K_a ở nấc đầu lớn và gần bằng nhau nên dung dịch có tính acid mạnh. Còn các K_a của các nấc sau nhỏ nên trong dung dịch thường có pH cao mới tồn tại được các dạng ion hóa cuối.

EDTA khó tan trong nước. Để tăng độ tan, người ta thường dùng muối dinatri của acid Ethylenediaminetetraacetic. Muối này thường được gọi là Complexon III hay Trilon B.

Complexon III (Trilon B): là muối dinatri của acid Ethylenediaminetetraacetic ký hiệu là Na_2H_2Y, tên kỹ thuật là trilon B có M = 336,2.



6.2.2. Phản ứng tạo phức của ion kim loại với EDTA

Xét phản ứng giữa ion kim loại M^{n+} và complexon III. Quá trình tạo phức xảy ra như sau:

$$Na_2H_2Y \rightarrow 2Na^+ + H_2Y^{2-}$$

$$M^{2+}\,(Ca^{2+}) + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{2-} + 2H^+$$

$$M^{3+}\,(Al^{3+}) + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{-} + 2H^+$$

$$M^{4+}\,(Th^{4+}) + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY + 2H^+$$

Tổng quát: $\mathbf{M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+}}$

Từ các phản ứng trên ta thấy: Hầu hết trường hợp phản ứng tạo phức xảy ra theo tỷ lệ 1:1, tức là 1 ion kim loại (bất kỳ) kết hợp một ion gam complexon để tạo ra 1 ion gam complexonat nhất định, điều này rất đặc biệt khác với phần lớn các phản ứng tạo phức chất khác. Tỷ lệ 1:1 cho phép ta xác định lượng ion kim loại một cách chính xác. Do vậy trong phương pháp complexon, nồng độ đương lượng thay bằng nồng độ mol.

Trong phản ứng trên, ta thấy luôn luôn giải phóng ra H^+ nên sẽ làm cho môi trường phản ứng trở nên acid mạnh, ảnh hưởng đến độ bền của complexonat được tạo ra, vì vậy phản ứng giữa complexon III và ion kim loại M^{n+} phụ thuộc vào pH. Do đó cần phải duy trì phản ứng trong môi trường dung dịch đệm.

EDTA ít tan trong nước vì vậy thường dùng dưới dạng muối natri (Na_2H_2Y) gọi là complexon III (hay trilon B) nhưng có khi vẫn quen gọi là EDTA.

6.2.3. Độ bền vững của các complexonat – Hằng số tạo thành

Trong trường hợp không bị ảnh hưởng bởi các quá trình khác, phản ứng tạo phức được viết gọn lại:

$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4}$ K_f

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad (6.4)$$

K_f: hằng số bền (hằng số tạo phức). Vì phản ứng tạo phức của ion kim loại với EDTA theo tỷ lệ 1:1 nên K_f cũng chính là β.

Bảng 6.1 trình bày các giá trị logarit hằng số tạo phức của một số ion kim loại.

Từ trị số K_f trong Bảng 6.1 ta thấy một số ion kim loại bền vững đến mức có thể dùng complexon để hòa tan các kết tủa khó tan như: $BaSO_4$, $PbSO_4$, CaC_2O_4,…

Hằng số tạo phức càng lớn thì phức càng bền vững, do đó có thể xảy ra phản ứng cạnh tranh tạo phức. Ví dụ: thêm Magie complexonat vào dung dịch Ca^{2+} thì:

$Ca^{2+} + MgY^{2-} \rightleftharpoons CaY^{2-} + Mg^{2+}$

Vì $\lg K_{Ca^{2+}} = 10,65 > \lg K_{Mg^{2+}} = 8,79$.

Hoặc nếu thêm complexon vào dung dịch chứa Ca^{2+} và Mg^{2+} thì Ca^{2+} sẽ tạo phức trước.

Hằng số bền của các complexonat của các ion kim loại khác nhau, nhiều khi sự khác nhau rất lớn. Điều này cho phép có thể chuẩn độ một số ion kim loại trong cùng một dung dịch bằng phương pháp complexon.

Trong thực tế có nhiều yếu tố tác động đến phản ứng tạo phức complexonat. Vì vậy cần tính hằng số biểu kiến.

6.2.4. Ảnh hưởng của pH đến cân bằng tạo phức. Hằng số cân bằng biểu kiến

Khảo sát cân bằng tạo phức của ion kim loại (M^{n+}) với EDTA, người ta thấy rằng mức độ tạo phức phụ thuộc vào pH của dung dịch. Khi chuẩn độ cation tạo phức kém bền (ví dụ Ca^{2+}, Mg^{2+}) yêu cầu môi trường kiềm. Ngược lại, chuẩn độ cation tạo phức bền hơn (Kẽm hay Niken) có thể tiến hành trong môi trường acid.

Hằng số tạo thành đối với MY^{n-4} trong phương trình (6.4) với giả thiết toàn bộ EDTA trong dung dịch ở dạng Y^{4-}. Bởi vì EDTA có thể tồn tại ở nhiều dạng khác nhau, khi chuẩn bị dung dịch EDTA chúng ta chỉ biết tổng nồng độ của nó ([EDTA]), chứ không phải là nồng độ của các dạng riêng biệt, như là Y^{4-}. Cân bằng nồng độ ở pH bất kỳ của EDTA được biểu diễn qua phương trình:

$$[EDTA] = [H_6Y^{2+}] + [H_5Y^{+}] + [H_4Y] + [H_3Y^{-}] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

Bảng 6.1: *Hằng số tạo phức của ion kim loại với EDTA*

Ion	lgK_f	Ion	lgK_f	Ion	lgK_f
Li^+	2,95	V^{2+}	25,9[a]	Tl^{3+}	35,3
Na^+	0,8	Cr^{3+}	23,4[a]	Bi^{3+}	27,8[a]
K^+	7,88	Mn^{3+}	25,2	Ce^{2+}	15,93
Be^{2+}	9,7	Fe^{3+}	25,1	Pr^{3+}	16,3
Mg^{2+}	8,79	Co^{3+}	41,4	Nd^{3+}	16,51
Ca^{2+}	10,65	Zr^{4+}	29,3	Pm^{3+}	16,9
Sr^{2+}	8,72	Hf^{4+}	29,5	Sm^{3+}	17,06
Ba^{2+}	7,88	VO^{2+}	18,7	Eu^{3+}	17,25
Ra^{2+}	7,4	VO_2^+	15,5	Gd^{3+}	17,35
Sc^{3+}	23,1[a]	Ag^+	7,20	Tb^{3+}	17,87
Y^{3+}	18,08	Tl^+	6,41	Dy^{3+}	18,3
La^{3+}	15,36	Pd^{2+}	25,6[a]	Ho^{3+}	18,56
V^{2+}	12,7[a]	Zn^{2+}	16,5	Er^{3+}	18,89
Cr^{2+}	13,6[a]	Cd^{2+}	16,5	Tm^{3+}	19,32
Mn^{2+}	13,89	Hg^{2+}	21,5	Yb^{3+}	19,49
Fe^{2+}	14,3	Sn^{2+}	18,3[b]	Lu^{3+}	19,74
Co^{2+}	16,45	Pb^{2+}	18,0	Th^{4+}	23,2
Ni^{2+}	18,4	Al^{3+}	16,4	U^{4+}	25,7
Cu^{2+}	18,78	Ga^{3+}	21,7		
Ti^{3+}	21,3	In^{3+}	24,9		

Chú ý: hằng số bền là hằng số cân bằng của phản ứng $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4}$. Các giá trị trong bảng áp dụng ở 25^0C và lực ion 0,1M trừ trường hợp: a. 20^0C, lực ion 0,1M; b. 20^0C, lực ion 1M.

Để hiệu chỉnh hằng số tạo thành đối phức của ion kim loại với EDTA ở một môi trường pH nào đó, ta cần tính phần $\alpha_{Y^{4-}}$ của sự có mặt Y^{4-} trong dung dịch EDTA. Ảnh hưởng của ion hydro được tính toán qua biểu thức biểu diễn trị số $\alpha_{Y^{4-}}$:

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{C_T} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]} \qquad (6.5)$$

$C_T = [EDTA] = [H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$

C_T: tổng nồng độ các dạng tồn tại của EDTA trong dung dịch nước.

Để xác định α_Y, dựa vào các hằng số tạo thành từng bậc của EDTA:

$$K_1 = \frac{[H^+][H_5Y^+]}{[H_6Y^{2+}]} \qquad K_2 = \frac{[H^+][H_4Y]}{[H_5Y^+]} \qquad K_3 = \frac{[H^+][H_3Y^-]}{[H_4Y]}$$

$$K_4 = \frac{[H^+][H_2Y^{2-}]}{[H_3Y^-]} \qquad K_5 = \frac{[H^+][HY^{3-}]}{[H_2Y^{2-}]} \qquad K_6 = \frac{[H^+][Y^{4-}]}{[HY^{3-}]}$$

Thay thế vào phương trình 6.5, ta được:

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_1K_2K_3K_4K_5K_6}{h^6 + K_1h^5 + K_1K_2h^4 + K_1K_2K_3h^3 + K_1K_2K_3K_4h^2 + K_1K_2K_3K_4K_5h + K_1K_2K_3K_4K_5K_6} \quad (6.6)$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_1K_2K_3K_4K_5K_6}{D} \quad (6.7)$$

Trong đó K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 và K_6 là các hằng số phân ly của H_6Y^{2+} và D là mẫu số của phương trình (6.8).

Giả sử khi pH dung dịch bằng 3, giá trị $\alpha_{Y^{4-}}$ sẽ tính được là $2{,}1.10^{-14}$.

$\alpha_{Y^{4-}}$: chỉ phụ thuộc vào pH và hằng số phân ly của EDTA.

Bảng 6.2 đưa ra các giá trị $\alpha_{Y^{4-}}$ ở các giá trị pH khác nhau và xây dựng được giản đồ phân bố các cấu tử EDTA theo pH trong dung dịch ở Hình 6.1. Từ các giá trị trong bảng có thể thấy Y^{4-} chiếm ưu thế trong môi trường kiềm.

***Bảng 6.2**: Giá trị $\alpha_{Y^{4-}}$ của EDTA ở pH khác nhau tại 25^0C*

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$	pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
1,0	$1{,}4.10^{-18}$	8,0	$4{,}2.10^{-3}$
2,0	$2{,}6.10^{-14}$	9,0	$4{,}1.10^{-2}$
3,0	$2{,}1.10^{-11}$	10	0,30
4,0	$3{,}0.10^{-9}$	11	0,81
5,0	$2{,}9.10^{-7}$	12	0,98
6,0	$1{,}8.10^{-5}$	13	1,00
7,0	$3{,}8.10^{-4}$	14	1,00

Hằng số bền điều kiện: K_f'

Hằng số tạo phức bền của EDTA và ion kim loại là:

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

Hằng số K_f mô tả phản ứng giữa Y^{4-} và ion kim loại M, tuy nhiên, từ Hình 6.1 cho thấy rằng ở pH thấp (dưới 10,37) EDTA tồn tại ở dạng Y^{4-} chiếm tỷ lệ rất thấp, chủ yếu dưới dạng HY^{3-}, H_2Y^{2-} .... Từ công thức:

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]} \text{ ta suy ra } [Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}}[EDTA]$$

$$\text{Hay } K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]}$$

Nếu pH của dung dịch được giữ không đổi bởi một dung dịch đệm thì $\alpha_{Y^{4-}}$ là một hằng số có thể kết hợp với K_f.

$$K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]} \qquad (6.8)$$

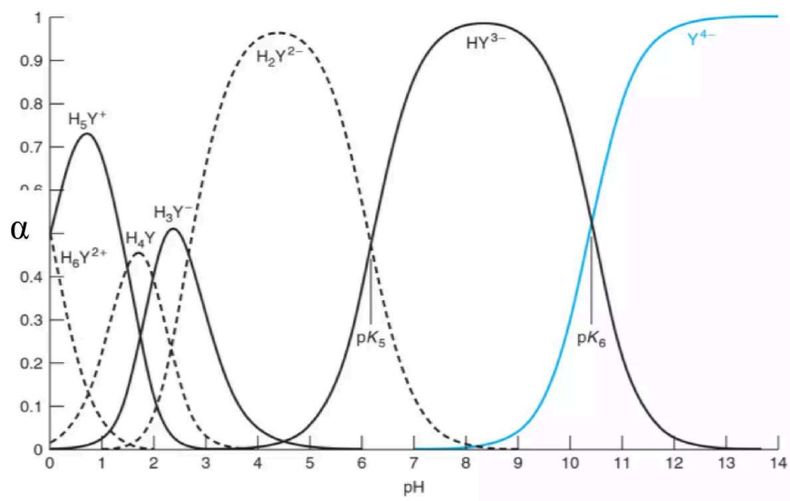
K_f': hằng số tạo phức bền điều kiện (**hằng số bền điều kiện** hay biểu kiến), được dùng để mô tả sự tạo thành phức MY^{n-4} ở bất kỳ giá trị pH đã cho.

Từ đây ta có:

$$M^{n+} + EDTA \rightleftharpoons MY^{n-4} \qquad K_f'$$

$$K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f \qquad (6.9)$$

Trong đó K_f' là hằng số tạo thành điều kiện, nó phụ thuộc vào pH. Giá trị $\alpha_{Y^{4-}}$ ở các pH khác nhau cho ở Bảng 6.2.



Hình 6.1: *Giản đồ phân bố của EDTA theo pH*

Ví dụ 6.1

Tính nồng độ mol Y^{4-} trong dung dịch EDTA 0,0300M tại pH = 10,00.

Giải

Tại pH = 9, $\alpha_{Y^{4-}} = 4{,}1.10^{-2}$ (Bảng 6.1), vì vậy:

$Y^{4-} = \alpha_{Y^{4-}} \times C_T = (4{,}1.10^{-2})(0{,}0300) = 1{,}2.10^{-3}M$

Ví dụ 6.2

Hằng số tạo phức của CaY^{2-} ở 25^0C tra ở Bảng 6.1 là $10^{10,65}$. Tính nồng độ Ca^{2+} tự do trong dung dịch CaY^{2-} 0,10 M tại pH bằng 10,00 và tại pH bằng 6,00.

Giải

Phản ứng tạo phức là:

$Ca^{2+} + EDTA \rightleftharpoons CaY^{2-}$ $\qquad K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f$

EDTA là đại diện cho các dạng của EDTA ($[Y^{4-}]$, $[HY^{3-}]$, $[H_2Y^{2-}]$, $[H_3Y^{-}]$ ...). Sử dụng giá trị $\alpha_{Y^{4-}}$ cho ở Bảng 6.2, ta tìm được hằng số bền điều kiện của phức CaY^{2-} ở pH = 10,00 và pH = 6,00 là:

Tại pH = 10,00: $K_f' = (0{,}30)(10^{10,65}) = 1{,}34.10^{10}$

Tại pH = 6,00: $K_f' = (1{,}8.10^{-5})(10^{10,65}) = 8{,}0.10^{5}$

Tại cân bằng ta có:

	Ca^{2+}	+ EDTA	$\rightleftharpoons$	CaY^{2-}
NĐ ban đầu (M)	0	0		0,10
NĐ cân bằng (M)	x	x		0,10 – x

$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][EDTA]} = \frac{0{,}10-x}{x^2} = K_f' = 1{,}34.10^{10}$ tại pH = 10.

Giải phương trình tính được x (x = $[Ca^{2+}]$)

Tại pH = 10; $[Ca^{2+}] = 2{,}7.10^{-6}$

Tại pH = 6; $[Ca^{2+}] = 3{,}5.10^{-4}$

6.2.5. Sự cạnh tranh của EDTA với phối tử tạo phức khác

Để duy trì pH không đổi trong quá trình chuẩn độ tạo phức của ion kim loại với thuốc thử EDTA ta thường thêm các tác nhân đệm. Nếu như các thành phần đệm là những phối tử có thể kết hợp với ion kim loại thì EDTA phải cạnh tranh với phối tử đó.

Các kim loại kiềm thổ: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+} và Zn^{2+}, Ni^{2+} thường được chuẩn độ bằng EDTA ở môi trường đệm ammonia. Trong trường hợp này, ngoài việc dùng phương trình (6.9) để tính K'. Ở đây có thêm phức phụ của kim loại với NH_3.

Ví dụ khi chuẩn độ ion Zn^{2+} với EDTA, sử dụng dung dịch đệm NH_4^+/NH_3, NH_3 sẽ tạo phức Zn^{2+}. Vì EDTA tạo phức với Zn^{2+} bền hơn của NH_3 với Zn^{2+}, nên nó sẽ thay thế NH_3, nhưng độ bền của phức Zn^{2+} và EDTA giảm xuống.

Trước khi thêm EDTA, trong dung dịch có các ion Zn^{2+} tự do và các thành phần phức của Zn^{2+} với NH_3, phương trình bảo toàn nồng độ đầu của Zn^{2+} là:

$C_{Zn} = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)^{2+}] + [Zn(NH_3)_2^{2+}] + Zn(NH_3)_3^{2+} + [Zn(NH_3)_4^{2+}]$

Phần không tạo phức Zn^{2+} ($\alpha_{Zn^{n+}}$) là:

$$\alpha_{Zn^{n+}} = \frac{[Zn^{2+}]}{C_{Zn^{2+}}}$$

Xét ion kim loại M tạo nên hai phức với n phối tử L

Gọi $\alpha_{M^{n+}}$ là phần ion kim loại M không tạo phức, ta có:

$$\alpha_{M^{n+}} = \frac{[M^{n+}]}{C_{M^{n+}}} \qquad (6.10)$$

$C_{M^{n+}}$ là tổng nồng độ các dạng tồn tại của ion kim loại M trong dung dịch.

Các giá trị $\alpha_{M^{n+}}$ đối với phối tử NH_3 ở các nồng độ khác nhau của một số ion kim loại được trình bày ở Bảng 6.3.

Kết hợp phương trình (6.9): $K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]}$ và phương trình (6.10): $\alpha_{M^{n+}} = \frac{[M^{n+}]}{C_{M^{n+}}}$ ta có:

$$K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{\alpha_{M^{n+}} \times C_{M^{n+}} \times [EDTA]} \qquad (6.11)$$

Vì nồng độ NH_3 trong đệm không đổi, ta có thể viết lại phương trình (6.11) là:

$$K_f'' = K_f \times \alpha_{Y^{4-}} \times \alpha_{M^{n+}} = \frac{[MY^{n-4}]}{C_{M^{n+}} \times [EDTA]} \qquad (6.12)$$

Như vậy đối với phản ứng tạo phức của ion kim loại với EDTA, ngoài ảnh hưởng của pH thì khả năng tạo phức còn bị ảnh hưởng bởi sự cạnh tranh của phối tử khác có trong dung dịch, nên hằng số tạo phức giảm từ K_f xuống K_f''.

$$K_f'' = K_f \times \alpha_{Y^{4-}} \times \alpha_{M^{n+}} \qquad (6.13)$$

Bảng 6.3. *Phần tạo phức với NH_3 của một số ion kim loại*

$[NH_3]$ mol/l	α_{Ag^+}	$\alpha_{Cd^{2+}}$	$\alpha_{Co^{2+}}$	$\alpha_{Cu^{2+}}$	$\alpha_{Hg^{2+}}$	$\alpha_{Ni^{2+}}$	$\alpha_{Zn^{2+}}$
1	$5,89.10^{-8}$	$2,35.10^{-7}$	$3,26.10^{-6}$	$9,23.10^{-13}$	$4,44.10^{-20}$	$3,84.10^{-9}$	$1,97.10^{-9}$
0,5	$2,35.10^{-7}$	$3,25.10^{-6}$	$6,19.10^{-5}$	$1,46.10^{-11}$	$6,01.10^{-19}$	$1,30.10^{-7}$	$3,12.10^{-8}$
0,1	$5,88.10^{-6}$	$7,81.10^{-4}$	$1,21.10^{-2}$	$8,41.10^{-9}$	$1,22.10^{-16}$	$1,34.10^{-4}$	$1,79.10^{-5}$
0,05	$2,35.10^{-5}$	$5,34.10^{-3}$	$5,58.10^{-2}$	$1,22.10^{-7}$	$7,66.10^{-16}$	$1,39.10^{-3}$	$2,57.10^{-4}$
0,01	$5,82.10^{-4}$	$1,28.10^{-1}$	$4,31.10^{-1}$	$4,09.10^{-5}$	$2,86.10^{-14}$	$6,82.10^{-2}$	$6,36.10^{-2}$
0,005	$2,29.10^{-3}$	$2,91.10^{-1}$	$6,36.10^{-1}$	$3,72.10^{-4}$	$1,20.10^{-13}$	$1,92.10^{-1}$	$2,92.10^{-1}$
0,001	$4,99.10^{-2}$	$7,39.10^{-1}$	$9,08.10^{-1}$	$2,24.10^{-2}$	$3,13.10^{-12}$	$6,53.10^{-1}$	$8,44.10^{-1}$

6.3. ĐƯỜNG BIỂU DIỄN CHUẨN ĐỘ BẰNG EDTA

Để dựng đường biểu diễn chuẩn độ ion kim loại bằng EDTA, chúng ta tính nồng độ ion kim loại tự do trong dung dịch suốt quá trình định phân bằng EDTA. Phản ứng chuẩn độ là:

$$M^{n+} + EDTA \rightleftharpoons MY^{n-4} \qquad K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f$$

Đường cong định phân trong chuẩn độ tạo phức là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của pM ($pM = -\log[M^{n+}]$) theo thể tích của EDTA thêm vào trong quá trình chuẩn độ. Giống như phép chuẩn acid - base, trong chuẩn độ EDTA cần phải chú ý tới 3 vùng:

- ✓ Vùng trước điểm tương đương
- ✓ Vùng tại điểm tương đương
- ✓ Vùng sau điểm tương đương

Trong thực tế, khi chuẩn một ion kim loại, ta lựa chọn pH thích hợp và pH có vai trò là một "giá trị che". Nếu K_f' lớn, chúng ta có thể xem như phản ứng hoàn toàn tại điểm tương đương trong chuẩn độ. Hóa học phân tích thường xem chuẩn độ là khả thi nếu phản ứng xảy ra đạt 99% ở điểm cuối. Để đạt được 99%, hằng số cân bằng biểu kiến thường từ 10^8 trở lên.

6.3.1. Dựng đường cong chuẩn độ

Xây dựng đường chuẩn độ 50,0 ml dung dịch Ca^{2+} 0,0100 M bằng dung dịch EDTA 0,0100 M trong dung dịch đệm pH = 10.

Ca^{2+} + EDTA $\rightleftharpoons$ CaY^{2-}

(1) Tính hằng số bền điều kiện:

$K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f = (0,30)(10^{10,65}) = 1,34.10^{10}$

(2) Tính pCa trước khi chuẩn độ:

- Khi chưa thêm dung dịch chuẩn độ: $pCa = -\lg[Ca^{2+}] = 2$

(3) Tính pCa trước điểm tương đương: Trước điểm tương đương, nồng độ Ca^{2+} ($[Ca^{2+}]$) là nồng độ của Ca^{2+} không phản ứng với EDTA. Có thể bỏ qua sự phân ly của phức CaY^{2-}.

- Khi thêm 25 ml (50%) dung dịch chuẩn độ:

$$[Ca^{2+}] = \frac{50,0 \times 0,0100 - 25,0 \times 0,0100}{50 + 25} = 3,33.10^{-3}\text{M}$$

$\Rightarrow$ pCa = 2,48

- Khi thêm 45 ml (90%) dung dịch chuẩn độ:

$$[Ca^{2+}] = \frac{50,0 \times 0,0100 - 45,0 \times 0,0100}{50,0 + 45,0} = 5,26.10^{-4}\text{M}$$

$\Rightarrow$ pCa = 3,28

- Khi thêm 49,5 ml (99%) dung dịch chuẩn độ:

$$[Ca^{2+}] = \frac{50,0 \times 0,0100 - 49,5 \times 0,0100}{50,0 + 49,5} = 5,03.10^{-5}\text{ M}$$

$\Rightarrow$ pCa = 4,30

(4) Tính pCa ở điểm tương đương: ở thời điểm này nồng độ CaY^{2-} trong dung dịch bằng 0,005 M và sự phân ly của phức này là nguồn duy nhất sinh ra ion Ca^{2+}. Nồng độ Ca^{2+} sẽ bằng nồng độ chung không tạo phức EDTA:

$[Ca^{2+}] = C_{EDTA}$

$[CaY^{2-}] = 0{,}005M - [Ca^{2+}] \approx 0{,}005M$

Giá trị hằng số bền điều kiện tạo thành phức CaY^{2-} ở pH = 10:

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]C_{EDTA}} = 1{,}34.10^{10}$$

Sau khi thay số ta có:

$$\frac{0{,}005}{[Ca^{2+}]^2} = 1{,}34.10^{10}$$

$\Rightarrow$ $[Ca^{2+}] = 6{,}11.10^{-7}$ M hay pCa = 6,21

(5) Tính pCa sau điểm tương đương:

- Sau khi cho dư 1% thuốc thử EDTA (tương ứng lượng EDTA cho vào 50,5 ml):

$$[CaY^{2-}] = \frac{50{,}0\times0{,}0100}{100{,}5} = 4{,}98.10^{-3}M$$

$$[EDTA] = \frac{0{,}50\times0{,}0100}{100{,}5} = 4{,}98.10^{-5}M$$

$$K'_{CaY} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]C_{EDTA}} = \frac{4{,}98.10^{-3}}{[Ca^{2+}]9{,}90.10^{-5}} = 1{,}34.10^{10}$$

$[Ca^{2+}] = 7{,}46.10^{-9}$ M

pCa = 8,13

- Sau khi cho dư 10% dung dịch chuẩn độ (tương ứng lượng EDTA cho vào 55,00 ml):

$$[CaY^{2-}] = \frac{50{,}0\times0{,}0100}{105{,}0} = 4{,}76.10^{-3}M$$

$$[EDTA] = \frac{5{,}0\times0{,}0100}{105{,}0} = 4{,}76.10^{-4}M$$

$$K'_{CaY} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]C_{EDTA}} = \frac{4{,}76.10^{-3}}{[Ca^{2+}]4{,}76.10^{-4}} = 1{,}34.10^{10}$$

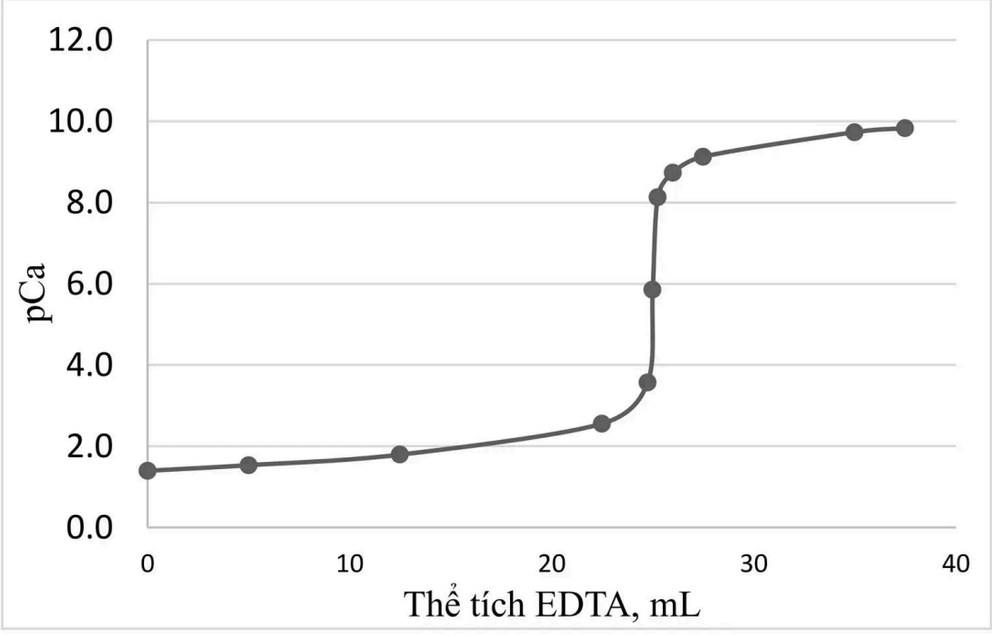
$[Ca^{2+}] = 7{,}46.10^{-10}$ M

pCa = 9,13

Tính tương tự khi cho dư 50% dung dịch chuẩn độ. Bảng 6.4 tóm tắt kết quả tính toán nồng độ cân bằng của Ca^{+2} trong quá trình chuẩn độ bằng EDTA 0,0100M. Hình 6.2 minh họa bước nhảy pCa trên đường cong chuẩn độ.

***Bảng 6.4**: Sự thay đổi pCa trong quá trình chuẩn độ*

% EDTA thêm vào	Thể tích EDTA thêm vào, ml	pCa	Ghi chú
0	0,0	2,00	
50	25,0	2,48	
90	45,0	3,28	
99	49,5	4,30	
100	50,0	6,27	Bước nhảy
101	50,5	8,18	
110	55,0	9,18	
140	70,0	9,73	
150	75,0	9,88	



***Hình 6.2:** Đường cong chuẩn độ ion Ca^{2+}*

Ví dụ áp dụng: Tính toán pBa sau khi thêm 40,00, 80,00 và 88,00 ml dung dịch chuẩn EDTA 0,0100M vào 40 ml dung dịch Ba^{2+} 0,0200 M ở pH 9. Biết $K_f = 10^{7,8}$ và $\alpha_{Y^{4-}} = 4{,}10.10^{-2}$ ở pH 9,0.

$$Ba^{2+} + EDTA \rightleftharpoons BaY^{2-}$$

- Tính hằng số bền điều kiện:

$$K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f = (4{,}10.10^{-2})(10^{7{,}8}) = 3{,}11.10^6$$

- Tính số ml EDTA tại điểm tương đương:

$$V_{eq} = \frac{40{,}0 \times 0{,}0200}{0{,}0100} = 80{,}0 \text{ ml}$$

- Tính pBa tại thời điểm chuẩn độ với 40,0 ml EDTA (thời điểm trước điểm tương đương):

$$[Ba^{2+}] = \frac{40{,}0 \times 0{,}0200 - 40{,}0 \times 0{,}0100}{40{,}0 + 40{,}0} = 0{,}005 \text{ M}$$

$\Rightarrow$ pBa = 2,30

- Tính pBa tại thời điểm chuẩn độ với 80,0 ml EDTA (ở điểm tương đương):

$$[Ba^{2+}] = C_{EDTA}$$

$$[BaY^{2-}] = \frac{40{,}0 \times 0{,}0200}{40{,}0 + 80{,}0} = 6{,}67.10^{-3} \text{ M}$$

Thay vào phương trình hằng số bền điều kiện đối với phức của ion Ba và EDTA ta có:

$$[Ba^{2+}] = 4{,}63.10^{-5} \text{ M hay } pBa = 4{,}33$$

- Tính pBa tại thời điểm chuẩn độ với 88,0 ml EDTA (sau điểm tương đương):

Thực tế sau điểm tương đương, tất cả ion Ba^{2+} ở dạng BaY^{2-} và lượng dư EDTA không phản ứng. Một lượng nhỏ ion Ba^{2+} tự do cân bằng với BaY^{2-} và EDTA.

✓ Tính nồng độ BaY^{2-}

$$[BaY^{2-}] = \frac{40{,}0 \times 0{,}0200}{40{,}0 + 88{,}0} = 6{,}25.10^{-3} \text{M}$$

✓ Tính lượng dư EDTA

$$C_{EDTA} = \frac{(0{,}0100 \times 88{,}0) - (0{,}0200 \times 40{,}0)}{40{,}0 + 88{,}0} = 6{,}25.10^{-4} \text{ M}$$

✓ Tính nồng độ Ba^{2+}

$$K'_{BaY} = \frac{[BaY^{2-}]}{[Ba^{2+}] C_{EDTA}} = \frac{6{,}25.10^{-3}}{[Ba^{2+}] 6{,}25.10^{-4}} = 3{,}11.10^6$$

$[Ba^{2+}] = 3{,}21.10^{-6}$ M

pBa = 5,49

6.3.2. Đường cong chuẩn độ trong sự có mặt của ammonia

Xét phép chuẩn độ 50,0 ml dung dịch Zn^{2+} 1,0.10^{-3}M bằng dung dịch EDTA 1,0.10^{-3}M tại pH = 10 trong sự có mặt của NH_3 0,10M.

Vì pH = 10, nên EDTA tồn tại trong dung dịch chủ yếu dưới dạng Y^{4-}. Ngoài ra, EDTA phải cạnh tranh với NH_3 để tạo phức với ion Zn^{2+}. Để xây dựng đường cong chuẩn độ, ta phải tính hằng số tạo thành điều kiện cho phức ZnY^{2-}.

Tra Bảng 6.2, ta có giá trị $\alpha_{Zn^{2+}}$ là 1,8 x 10^{-5} khi $C_{NH_3} = 0{,}100$ M. Tra Bảng 6.1 tìm được $\alpha_{Y^{4-}} = 0{,}30$ ở pH = 10.

(1) Tính hằng số bền điều kiện:

$K_f'' = \alpha_{Zn^{2+}}\alpha_{Y^{4-}}K_f$ = (1,8 x 10^{-5})(0,30)(10$^{16.5}$) = 1,7 x 10^{11}

(2) Tính pZn trước điểm tương đương:

- Khi thêm 40% EDTA (20 ml):

$C_{Zn^{2+}} = \frac{50{,}0\times0{,}0010-20{,}0\times0{,}0010}{50+20} = 4{,}3.10^{-4}$ M

Vì sự có mặt của NH_3 trong dung dịch chuẩn độ, nên không phải tất cả ion Cd^{2+} là tự do hoàn toàn, một phần ion này sẽ tạo phức với NH_3, do vậy lượng Cd^{2+} tự do thực tế trong dung dịch là:

$[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn^{2+}}C_{Zn^{2+}}$ = (4,3.10^{-4})(1,8.10^{-5}) = 7,7.10^{-9} M

$\Rightarrow$ pZn = 8,11

- Khi thêm 99% EDTA (49,5 ml):

$C_{Zn^{2+}} = \frac{50{,}0\times0{,}0010-49{,}5\times0{,}0010}{50+49{,}5} = 5{,}0.10^{-6}$ M

$[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn^{2+}}C_{Zn^{2+}}$ = (5,0.10^{-6})(1,8.10^{-5}) = 9,0.10^{-11} M

$\Rightarrow$ pZn = 10,04

Tính toán tương tự khi thêm các thể tích khác của EDTA.

(3) Tính pZn ở điểm tương đương:

$C_{Zn^{2+}} = C_{EDTA}$

$[ZnY^{2-}]$ = 0,0005 M - $C_{Zn^{2+}} \approx$ 0,0005 M

Giá trị hằng số bền điều kiện tạo thành phức ZnY^{2-} ở pH = 10:

$\frac{0{,}0005}{[C_{Zn^{2+}}]^2} = 1{,}7.10^{11}$

$\Rightarrow C_{Zn^{2+}} = 5{,}4.10^{-8} \Rightarrow [Zn^{2+}] = (1{,}8.10^{-5})(5{,}4.10^{-8}) = 9{,}7.10^{-13}$ M
$\Rightarrow$ pZn = 12,01.

(4) Tính pZn sau điểm tương đương:

- Sau khi cho dư 1% dung dịch chuẩn độ (50,5 ml):

$$C_{ZnY^{2-}} = \frac{50{,}0 \times 0{,}0010}{100{,}5} = 4{,}98.10^{-4}\ \text{M}$$

$$C_{EDTA} = \frac{0{,}50 \times 0{,}0100}{100{,}5} = 4{,}98.10^{-6}\ \text{M}$$

$$K''_{ZnY} = \frac{[ZnY^{2-}]}{C_{Zn^{2+}} + C_{EDTA}} = \frac{4{,}98.10^{-4}}{C_{Zn^{2+}} + 4{,}98.10^{-6}} = 1{,}7.10^{11}$$

$C_{Zn^{2+}} = 5{,}85.10^{-10}$ M

$[Ca^{2+}] = (1{,}8.10^{-5})(5{,}85 \times 10^{-10}) = 1{,}05.10^{-14}$ M

$\Rightarrow$ pZn = 13,98

Tính tương tự khi cho dư 10%, 20% và 50% dung dịch chuẩn độ. Bảng 6.5 tóm tắt kết quả tính toán nồng độ cân bằng của Zn^{2+} trong quá trình chuẩn độ bằng EDTA 0,0010 M trong môi trường đệm ammonia có nồng độ NH_3 tương ứng là 0,100 M và 0,0100 M.

***Bảng 6.5**: Sự thay đổi pZn trong quá trình chuẩn độ*

% EDTA thêm vào	Thể tích EDTA thêm vào, ml	pZn (C_{NH_3} = 0,100 M)	pZn (C_{NH_3} = 0,0100 M)	Ghi chú
0	0,0	7,74	4,19	
40	20,0	8,11	4,56	
50	25,0	8,22	4,67	
90	45,0	9,02	5,47	
99	49,5	10,04	6,49	Bước nhảy
100	50,0	12,01	10,24	
101	50,5	13,98	13,98	
110	55,0	14,98	14,98	
120	60,0	15,28	15,28	

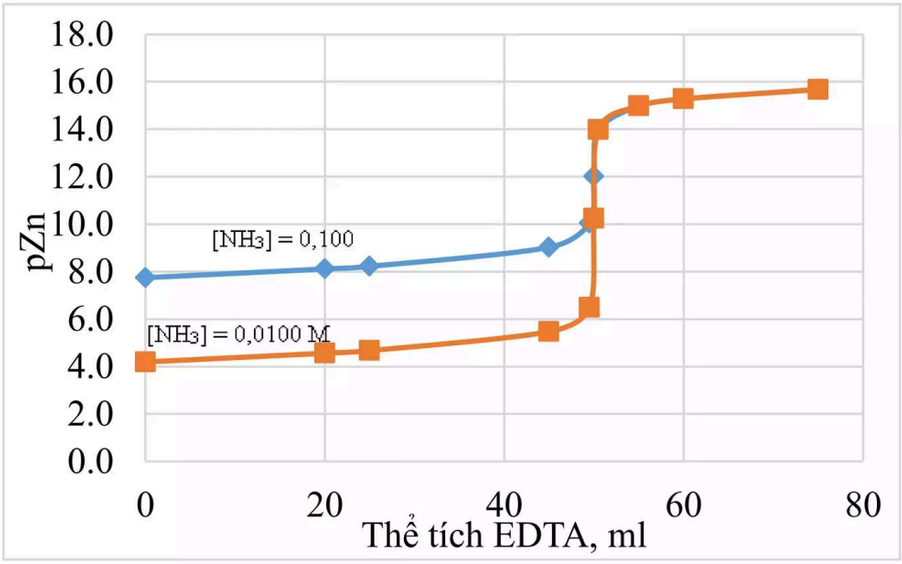
Từ bảng kết quả cho thấy:

Chấp nhận sai số chuẩn độ 1%, bước nhảy pZn khi $[NH_3]$ = 0,100 M là gần 3 đơn vị. Khi giảm nồng độ $[NH_3]$ xuống 10 lần, bước nhảy tăng lên gần 7 đơn vị.

Nồng độ cân bằng của NH_3 càng lớn, bước nhảy trên đường cong chuẩn độ Zn^{2+} càng ngắn. Nguyên nhân là do hàm tạo phức phụ tăng lên làm giảm nồng độ $[Zn^{2+}]$ trong quá trình chuẩn độ. Vì vậy chỉ cần thêm vừa đủ NH_3 ngăn cản quá trình tạo kẽm hydroxyd, không cần thừa quá nhiều.

Chú ý: Tại thời điểm sau tương đương, nếu dùng K_f' để tính thì không sử dụng công thức $[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn^{2+}} C_{Zn^{2+}}$ để tính nồng độ $[Zn^{2+}]$.

Hình 6.3 minh họa bước nhảy pZn trên đường cong chuẩn độ ở nồng độ NH_3 khác nhau.



Hình 6.3: *Đường cong chuẩn độ ion* Zn^{2+}

6.3.3. Chất chỉ thị cho chuẩn độ EDTA

Để xác định điểm cuối trong phép chuẩn độ EDTA, người ta thường dùng các loại chỉ thị sau đây:

(1) Chỉ thị là thuốc thử đặc trưng riêng của ion kim loại

Chẳng hạn ion SCN^- là chỉ thị của phép chuẩn độ Fe^{3+} bằng EDTA vì Fe^{3+} tạo phức với SCN^- có màu đỏ máu:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+}$$

Chỉ thị được cho từ ban đầu nên dung dịch trước chuẩn độ có màu hồng. Quá trình chuẩn độ xảy ra trước hết là:

$$Fe^{3+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons FeY^- + 2H^+$$

Cho đến khi xảy ra phản ứng cạnh tranh:

$FeSCN^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons FeY^- + SCN^- + 2H^+$

Như vậy khi phức mất màu ta dừng chuẩn độ.

Điều kiện để có thể sử dụng loại chỉ thị này là hằng số bền của phức chất giữa ion kim loại với EDTA phải lớn hơn so với hằng số bền của phức chất giữa ion kim loại với chỉ thị. Tuy nhiên lượng chỉ thị cho vào phải vừa phải.

(2) Chỉ thị kim loại

Là những chất hữu cơ có màu có khả năng tạo phức màu (hay sự biến đổi màu) với ion kim loại trong những khoảng nồng độ ion kim loại nhất định, tạo thành muối nội phức khá bền, tan trong nước. Các chất chỉ thị kim loại phải đạt được các điều kiện sau:

- Phản ứng tạo phức màu của ion kim loại M và chỉ thị (Ind) phải thuận nghịch và màu của chỉ thị ở dạng tự do khác với màu của phức MInd.

$$M + Ind \rightleftharpoons MInd$$

- Phức của ion kim loại với chỉ thị (M-Ind) mặc dù phải bền nhưng phải kém bền hơn so với phức của ion kim loại với EDTA (M-EDTA). Nghĩa là có thể xảy ra phản ứng cạnh tranh tạo phức:

$$MInd + Y \rightleftharpoons MY + Ind$$

- Sự đổi màu của chất chỉ thị phải khá rõ, xảy ra ở lân cận điểm tương đương. Nói cách khác, sự đổi màu của chỉ thị nằm trong bước nhảy pM.

Các chỉ thị màu kim loại là các đa acid, cho nên màu của chỉ thị thay đổi theo pH của dung dịch. Vì vậy khi chọn chỉ thị cho chuẩn độ một kim loại bằng complexon phải chọn dung dịch đệm có pH thích hợp để phản ứng xảy ra nhanh, hoàn toàn và màu chỉ thị tự do Ind khác với màu của phức MInd.

Cơ chế tác dụng của chỉ thị kim loại như sau:

Giả sử ta có chỉ thị eriochrome đen T (viết tắc ErioT hay ETOO) được viết dưới dạng đơn giản H_2Ind^-

Trong dung dịch chỉ thị xảy ra quá trình:

$NaH_2In \rightarrow Na^+ + H_2In^-$

$H_2In^- \rightleftharpoons H^+ + HIn^{2-}$ $pK_1 = 6,3$

HIn^{2-} ⇌ H^+ + In^{3-} $pK_2 = 11,6$

H_2Ind^- ⇌ $HInd^{2-}$ ⇌ Ind^{3-}

Màu đỏ Màu xanh Màu da cam

pH < 7 chỉ thị tồn tại dạng H_2In^- có màu đỏ

pH > 11 chỉ thị tồn tại dạng In^{3-} có màu da cam

7 < pH < 11 chỉ thị tồn tại dạng HIn^{2-} có màu xanh

Trước khi chuẩn độ: ta cho vừa đủ một lượng chỉ thị vào dung dịch chứa ion kim loại (ví dụ chuẩn độ Mg^{2+}) thì dung dịch sẽ có mặt Mg^{2+} và phức của Mg^{2+} với chỉ thị. Đa số các ion kim loại thường tạo phức với ETOO màu đỏ nho, vì vậy dung dịch khi chưa chuẩn độ có màu đỏ nho.

$Mg^{2+} + Ind^{3-} \rightleftharpoons MgInd^-$ $K_{f, MInd}$

Khi chuẩn độ: Mg^{2+}(tự do) sẽ kết hợp hết với thuốc thử EDTA (H_2Y^{2-}), phản ứng chuẩn độ xảy ra như sau:

$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MgY^{2-} + 2H^+$ $K_{f, MY}$

Kết thúc định phân: Sau khi toàn bộ Mg^{2+} đã tạo phức với H_2Y^{2-} và khi nhỏ một giọt dư thuốc thử H_2Y^{2-} thì xảy ra phản ứng cạnh tranh:

$MgIn^- + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MgY^{2-} + 2H^+ + (Ind^{3-})$

Như vậy tại điểm cuối chuẩn độ chỉ thị sẽ tồn tại trạng thái không tạo phức, trạng thái này sẽ có dạng H_2Ind^-, $HInd^{2-}$ hay Ind^{3-} mang màu sắc khác nhau phụ thuộc vào pH của dung dịch. Giả sử phép chuẩn độ Mg^{2+} bằng EDTA ở pH = 10 thì điểm cuối chuẩn độ chỉ thị tồn tại dạng $HInd^{2-}$ nên nó có màu xanh.

ErioT có khả năng tạo phức với nhiều ion kim loại: Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+},Al^{3+}, Ga^{3+},… đa số phức có tỷ lệ 1:1 và có màu đỏ mận (hoặc tím).

Chú ý:

- Một số ion kim loại như Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Al^{3+},… kết hợp với ETOO tạo phức chất bền hơn complexonat tương ứng nên không định phân trực tiếp được. Sự có mặt của chúng sẽ làm cản trở việc định phân trực tiếp các ion khác, chỉ có Fe^{3+}, Ca^{2+}, In^{3+}, Se^{3+}, Zn^{2+}, Th^{4+} được định phân trong môi trường acid vì tạo phức bền với complexon.

- Một số ion kim loại như Pb^{2+}, Hg^{2+}, In^{3+}, Ga^{3+},… kết hợp với ETOO tạo phức chất màu quá nhạt nên cũng không định phân trực tiếp được.

- Ion Fe^{3+} làm cản trở phép định phân bằng complexon

Ion Mn^{2+} trong môi trường kiềm dễ bị oxy hóa thành Mn^{3+} và Mn^{4+} sẽ phân hủy chất chỉ thị, tuy nhiên có thể thêm chất khử thích hợp (acid ascocbit, hydrroxul-amin) để ngăn sự oxy hóa của Mn^{2+} và có thể định phân gián tiếp được.

Chỉ thị murexide: là muối amoni của acid purpuric $C_8H_5O_6N_5$ Viết tắc là: NH_4H_4In

PH < 9 chỉ thị tồn tại dạng H_4In^- có màu đỏ tím.

PH > 11 chỉ thị tồn tại dạng H_2In^{3-} có màu tím xanh.

9 < PH < 11 chỉ thị tồn tại dạng H_3In^{2-} có màu tím.

Loại này cũng có khả năng tạo phức với nhiều kim loại. Chẳng hạn với Ca^{2+} tạo phức màu đỏ, với Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} tạo phức màu vàng.

Chú ý: Murexide là chỉ thị kim loại thường dùng để xác định Ca^{2+} trong dung dịch NaOH, xác định Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} trong môi trường ammonia. Còn các ion kim loại khác tạo với murexide thành những phức chất không bền nên không có giá trị trong phân tích. Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+} cũng tác dụng yếu với murexide do đó có thể xác định được Ca^{2+} trong dung dịch hỗn hợp Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}.

6.4. CÁC KỸ THUẬT CHUẨN ĐỘ BẰNG DUNG DỊCH EDTA

Chương 4 (mục 4.4) đã giới thiệu các kỹ thuật chuẩn độ: trực tiếp, thừa trừ và thay thế. Ba kỹ thuật chuẩn độ này được sử dụng rộng rãi trong chuẩn độ complexon.

6.4.1. Phương pháp chuẩn độ trực tiếp

Là phép chuẩn độ đơn giản nhất. Phương pháp này được dùng khi biết chất chỉ thị có sự chuyển màu rõ rệt ở điểm cuối. Trong phương pháp này người ta điều chỉnh pH của dung dịch phân tích đến giá trị xác định độ bằng một hệ đệm, rồi cho chỉ thị vào dung dịch ion kim loại cần xác định. Sau đó thêm từ từ dung dịch complexon chuẩn, thường là dung dịch EDTA vào dung dịch cần xác định nồng độ cho đến khi có sự đổi màu của chỉ thị.

Để ngăn ngừa sự tạo phức hidroxo (thậm chí tạo hidroxide) của ion kim loại ở pH chuẩn độ, người ta thường dùng các hệ đệm mà sự có mặt của các chất trong hệ đệm đó không tạo phức, hoặc tạo phức rất yếu với ion kim loại. Ví dụ định phân dung dịch Mg^{2+} bằng dung dịch chuẩn trilon B trong dung dịch đệm NH_3 + NH_4Cl có pH ≈ 9-10 với chỉ thị ETOO.

$Mg^{2+} + ETOO \rightleftharpoons [Mg\text{-}ETOO]$

Đỏ mận (đỏ nho)

$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MgY^{2-} + 2H^+$

(Tự do)

$[Mg\text{-}ETOO] + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MgY^{2-} + 2H^+ + ETOO$

(xanh biếc)

6.4.2. Chuẩn độ ngược

Phép chuẩn độ trực tiếp tất nhiên có ưu thế hơn so với phép chuẩn độ ngược. Nhưng trong một số trường hợp không thể chuẩn độ trực tiếp được, ví dụ không thể có chất chỉ thị thích hợp cho kim loại xác định, hoặc khi phản ứng tạo phức giữa ion kim loại và EDTA xảy ra quá chậm, hoặc ở pH chuẩn độ kim loại bị kết tủa dưới dạng hydroxide, thì phải sử dụng phương pháp chuẩn độ ngược, hoặc phức complexonat kém bền hơn phức của ion kim loại với chỉ thị ($K_{f,\,MY} < K_{f,MInd}$).

Trong phương pháp này, người ta thêm vào dung dịch cần chuẩn độ một lượng chính xác EDTA lấy dư, phản ứng diễn ra:

$M^{n+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)} + 2H^+$

Sau khi phản ứng kết thúc, định lượng EDTA dư bằng dung dịch chuẩn Mg^{2+} hoặc Zn^{2+} với chỉ thị ETOO. Để chuẩn độ này thực hiện được thì phức $MY^{(n-4)}$ phải bền hơn phức MgY^{2-} hoặc ZnY^{2-}.

6.4.3. Chuẩn độ thế

Khi không thể chuẩn độ trực tiếp ion kim loại M_1 với EDTA thì có thể thay thế M_1 bằng một lượng tương đương ion kim loại M_2 có thể chuẩn độ trực tiếp bằng EDTA.

Muốn vậy, người ta cho một lượng dư dung dịch complexonat M_2 (M_2Y) vào dung dịch chuẩn độ và sau khi phản ứng trao đổi tạo phức xảy ra: $M_2Y + M_1 \rightleftharpoons M_1Y + M_2$

thì chuẩn độ M_2 tạo ra bằng EDTA.

Điều kiện để phản ứng trao đổi tạo phức xảy ra hoàn toàn thì phải chọn phức M_2Y có hằng số bền điều kiện nhỏ hơn so với hằng số bền điều kiện của phức M_1Y nhưng phải lớn hơn 10^{-7} lần để bảo đảm độ chính xác của phép chuẩn độ.

Trong thực tế thường thêm phức của Mg^{2+} và EDTA (MgY) vào dung dịch phân tích và sau đó chuẩn độ Mg^{2+} bằng EDTA.

6.4.4. Chuẩn độ gián tiếp

Các anion kết tủa với các ion kim loại có thể được xác định với EDTA bằng phép chuẩn gián tiếp. Ví dụ, ion sulfat có thể được phân tích bằng lượng dư Ba^{2+} ở pH 1. Kết tủa $BaSO_4$ được thu hồi, rửa sạch và sau đó đun sôi với EDTA lượng dư chính xác ở pH 10 để hòa tan hoàn toàn kết tủa $BaSO_4$ trở lại trong dung dịch dưới dạng phức $Ba(EDTA)^{2-}$. Lượng EDTA thừa trong dung dịch được chuẩn độ ngược trở lại với Mg^{2+}.

6.5. CÁC CÁCH CHUẨN ĐỘ KHÁC

6.5.1. Chuẩn độ với chỉ thị acid – base

Trong phản ứng complexonat luôn luôn giải phóng ra một lượng H^+ xác định. Nếu định phân lượng H^+ đó theo phương pháp trung hòa sẽ tính được lượng ion kim loại tương ứng. Ví dụ để định lượng $CaCl_2$, cho $CaCl_2$ tác dụng với EDTA lấy dư.

$$CaCl_2 + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons CaY^{2-} + 2HCl.$$

Định phân lượng HCl thoát ra bằng NaOH với chỉ thị methyl dacam hay methyl đỏ. Căn cứ vào lượng NaOH được dùng, dễ dàng tính ra lượng $CaCl_2$. Cách định phân này có nhược điểm là trước khi định phân phải trung hòa môi trường thật chính xác.

6.5.2. Chuẩn độ chỉ thị oxy hóa khử

Phương pháp này dựa vào sự thay đổi điện thế của một hệ oxy hóa khử, sự biến đổi đó được thực hiện bằng cách làm thay đổi nồng độ của các dạng oxy hóa hoặc khử khi cho tác dụng complexon. Ví dụ trong hệ feri/fero: $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ và chỉ thị oxy hóa khử là 3,3' đimethylnaptiđin. Nếu có mặt Zn^{2+} thì sẽ tạo kết tủa $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]$ làm giảm nồng độ ion $[Fe(CN)_6]^{4-}$ do đó điện thế dung dịch tăng lên, chất chỉ thị sẽ đổi màu từ không màu sang đỏ tím. Sau đó nếu thêm trilon B vào thì dung dịch Na_2H_2Y sẽ tác dụng với Zn^{2+} và giải phóng $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ra khỏi kết tủa. E của dung dịch giảm, chỉ thị trở lại không màu ta kết thúc định phân.

6.6. ỨNG DỤNG CỦA CHUẨN ĐỘ COMPLEXON

Chuẩn độ complexon được ứng dụng rộng rãi trong phân tích thể tích để định lượng cation kim loại, một số anion và hợp chất hữu cơ.

❖ *Định lượng ion kim loại*

Các ion hóa trị dương 3 như Fe^{3+}, In^{3+}, Bi^{3+} có thể được chuẩn độ bằng EDTA ở pH gần bằng 1 mà không bị hầu hết ion kim loại M^{2+} cản trở như Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+},...

Mặt khác, có thể lựa chọn pH dung dịch thích hợp để định lượng một số ion khi có mặt của các ion khác. Ví dụ phức EDTA của Zn^{2+} hoặc Cd^{2+} bền vững hơn phức MgY, có thể chuẩn độ Zn^{2+} và Cd^{2+} khi có mặt của Mg^{2+} ở pH = 7 với chỉ thị ETOO bởi vì phức màu Mg^{2+} với ETOO không xuất hiện ở pH này.

Cuối cùng, trong chuẩn độ complexon đôi khi người ta dùng chất "che" để khóa các ion cản trở. Ví dụ khi cần chuẩn độ Mg^{2+}, Ca^{2+} trong dung dịch có nhiều ion kim loại nặng như Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}... người ta thêm đủ muối KCN. Các ion này tạo phức bền cyanid không cản trở chuẩn độ Mg^{2+}, Ca^{2+} bằng EDTA.

❖ *Định lượng các anion*

Chuẩn độ gián tiếp các anion bằng cách chọn một thuốc thử cation thích hợp để kết tủa anion, ví dụ dùng Ba^{2+} để định lượng anion SO_4^{2-}, cho thừa Ba^{2+} để kết tủa hết SO_4^{2-}. Sau đó thực hiện một trong hai cách:

- Xác định lượng Ba^{2+} dư sau phản ứng kết tủa bằng EDTA.
- Hòa tan $BaSO_4$ bằng EDTA dư. Xác định EDTA dư bằng Mg^{2+} hoặc Zn^{2+} từ đó tính ra hàm lượng SO_4^{2-}.

❖ *Xác định độ cứng của nước*

Độ cứng toàn phần của nước là tổng muối calcium và magnesium tan trong nước. Có thể xác định độ cứng toàn phần bằng complexon III với chỉ thị eriochrome đen T.

Lấy mẫu nước cần định lượng, cho thêm chỉ thị eriochrome đen T vào. Chỉ thị sẽ tạo phức màu đỏ vang với một phần Mg^{2+} trong mẫu. Khi cho EDTA vào, EDTA sẽ phản ứng với Ca^{2+} tự do, sau đó với Mg^{2+} tự do (vì phức CaY^{2-} bền hơn phức MgY^{2-}), đến lân cận điểm tương đương EDTA sẽ phá phức của chỉ thị với Mg^{2+}, giải phóng ra chỉ thị tự do có màu xanh.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

6.1. Cho biết các đặc điểm của phản ứng complexon. Từ đó, hãy rút ra những điều kiện trong phương pháp chuẩn độ complexon.

6.2. Dùng ví dụ minh họa ba kỹ thuật chuẩn độ complexon. Tại sao người ta thường dùng kỹ thuật gián tiếp?

6.3. Viết phương trình hóa học và hằng số cân bằng từng nấc của: $Ni(SCN)_3$, $Cd(NH_3)_4$.

6.4. Tính pMg sau khi thêm 5,00; 50,00 và 51,00 ml dung dịch chuẩn EDTA 0,0500 M vào 50 ml dung dịch Mg^{2+} 0,0500 M ở pH = 10.

Biết $K_f = 10^{8,79} = 6{,}2.10^8$ và $\alpha_{Y^{4-}} = 0{,}30$ ở pH 10,0.

6.5. Một dung dịch EDTA có độ chuẩn 1,08 mg CaO/ml. Hãy tính nồng độ của dung dịch này thành:

a. Nồng độ mol

b. Độ chuẩn mg MgO/ml

c. Độ chuẩn Fe_2O_3/ml

Cho biết $M_{EDTA} = 292$; $M_{CaO} = 56$; $M_{MgO} = 40$; $M_{Fe2O3} = 159{,}7$.

6.6. Hòa tan 8,853g complexon III ($Na_2H_2Y.2H_2O$) thành 1,00 lít dung dịch. Tính nồng độ mol của dung bịch biết độ ẩm dư của muối này là 0,3%.

6.7. Bao nhiêu ml EDTA 0,0500 M được dùng để phản ứng với 50,0 ml Ca^{2+} 0,0100 M và với 50ml Al^{3+} 0,0100 M?

6.8. Chuẩn độ 25,00 ml dung dịch Co^{2+} 0,02026 M bằng dung dịch EDTA 0,03855 M trong môi trường đệm pH = 6,00. Tính pCo^{2+} tại các thời điểm khi lượng EDTA cho vào là:

a. $V_{EDTA} = 12{,}00$ ml

b. $V_{EDTA} = V_{eq}$

c. $V_{EDTA} = 14{,}00$ ml

6.9. Tính pCu^{2+} của phép chuẩn độ 50,00 ml Cu^{2+} 0,00100M bằng EDTA trong dung dịch đệm có pH bằng 11,00 và nồng độ NH_3 là 1,00M tại các thời điểm:

a. 0 ml b. 1,00 ml c. 45,00 ml

d. 50,0 ml e. 55,00 ml

6.10. Chuẩn độ 25,0 ml dung dịch Co^{2+} 0,0500 M bằng EDTA 0,025M trong sự có mặt của NH_3 0,10 M tại pH = 9.

a. Tính giá trị V_{td}

b. Tính nồng độ ion Co^{2+} khi đã thêm 90%, 100%, 101% thể tích EDTA cần thiết.

6.11. 50,0 ml mẫu có chứa Ni^{2+} cho tác dụng với 25,0 ml EDTA 0,0500M. Lượng thừa EDTA trong dung dịch được chuẩn độ Zn^{2+} 0,0500 tiêu tốn hết 5,00 ml. Xác định nồng độ Ni^{2+} có trong mẫu.

6.12. Một mẫu nước tiểu 24 giờ được pha loãng thành 2,000 lít (dd A). Lấy 10,00 ml dd A thêm vừa đủ đệm pH = 10 và chuẩn độ bằng dd EDTA 0,003474M thì hết 26,81 ml. Lấy 10,00 ml dd A thêm dung dịch oxalate. Lấy riêng kết tủa hòa tan trong dung dịch acid và chuẩn độ với dung dịch EDTA ở trên hết 11,63 ml. Tính lượng Ca^{2+} và Mg^{2+} trong nước tiểu 24 giờ.

6.13. Độ chuẩn chung của dung dịch $CoSO_4$ là $1,569.10^{-3}$ g/ml. Hãy tính:

a. Thể tích Trilon B 0,007840 M cần để phản ứng với 25,00 ml dung dịch $CoSO_4$ trên.

b. Thêm 50,00 ml dung dịch trilon B 0,007840 M vào 25,00 ml dung dịch $CoSO_4$ trên. Hãy tính thể tích dung dịch Zn^{2+} 0,0009275 M cần để phản ứng với lượng dư dung dịch trilon B 0,007840 M. Biết khối lượng mol của $CoSO_4$ là 155,0 g/mol.

6.14. Thallium (Tl) là một kim loại nặng cực độc. Tl dưới dạng Tl_2SO_4 được sử dụng làm độc chất trong các loại thuốc diệt động vật gặm nhấm và chó, mèo. Xác định hàm lượng của Tl_2SO_4 trong mẫu thuốc được tiến hành như sau: Cân 1,000 g mẫu thuốc dạng rắn, hòa tan bằng acid $H_2SO_{4,đđ}$, Tl^+ chuyển hoàn toàn thành Tl^{3+}. Thêm lượng dư complexonat MgY^{2-} vào dung dịch. Lượng Mg^{2+} tạo thành được chuẩn độ bằng dung dịch EDTA 0,03610 M với chỉ thị ETOO, pH=10. Khi chỉ thị đổi màu từ đỏ mận sang xanh, dừng chuẩn độ và ghi thể tích EDTA tiêu tốn là 12,77 ml.

a. Viết phản ứng xảy ra trong quá trình chuẩn độ (5 phản ứng).

b. Cho biết kỹ thuật chuẩn độ gì?

c. Tính hàm lượng (%) của Tl_2SO_4 (504,8 g/mol) trong 1,000 g mẫu thuốc trên.

Cho biết: hằng số bền $K_{f,\,MgY} < K_{f,\,TlY}$

CHƯƠNG VII
PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA

MỤC TIÊU

- ***Nắm được bản chất của chuẩn độ kết tủa.***
- ***Xác định được sự biến đổi nồng độ của chất phân tích trong quá trình định phân và vẽ đường định phân.***
- ***Trình bày được các phương pháp xác định điểm tương đương.***
- ***Trình bày được nguyên tắc, điều kiện tiến hành của 3 phương pháp: Mohr, Fajans, Volhard.***

7.1. ĐẶC ĐIỂM CHUNG CỦA PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA

Phương pháp chuẩn độ kết tủa là một phương pháp phân tích thể tích dựa trên việc chuyển hoàn toàn chất xác định (ion) vào kết tủa. Nhưng khác với phương pháp phân tích trọng lượng là người ta suy ra lượng chất cần phân tích dựa vào việc đo thể tích tiêu thụ của dung dịch chuẩn.

Mặc dù có vô số phản ứng tạo thành hợp chất ít tan, song số phản ứng dùng được trong phân tích chuẩn độ kết tủa thì hết sức hạn chế. Sở dĩ như vậy là do trong các dung dịch loãng, nhiều phản ứng kết tủa xảy ra rất chậm. Đặc biệt ở khu vực gần điểm tương đương, khi nồng độ các chất phản ứng rất bé thì tốc độ phản ứng thấp, không thể thỏa mãn được yêu cầu của phân tích thể tích. Mặt khác các phản ứng tạo kết tủa cũng thường kèm theo các quá trình phụ làm sai lệch tính hợp thức của phản ứng.

Vì những lý do nêu ở trên mà các phản ứng tạo hợp chất ít tan được dùng trong phân tích thể tích phải thỏa mãn các điều kiện sau:

- Tốc độ phản ứng phải xảy ra đủ nhanh.
- Phản ứng phải thực tế không tan và lắng nhanh.
- Phải có khả năng loại bỏ các yếu tố ảnh hưởng.
- Hiện tượng hấp phụ (cộng kết) không được ảnh hưởng đáng kể đến kết quả định phân.
- Có khả năng xác định điểm tương đương của phép chuẩn độ.

Những yêu cầu này hạn chế rất nhiều số phản ứng được áp dụng thực tế trong phân tích thể tích. Vì những lý do đó mà tùy thuộc vào dung dịch chuẩn được dùng, các phương pháp kết tủa có những tên gọi sau đây:

Phương pháp đo bạc: dùng dung dịch $AgNO_3$ làm dung dịch chuẩn.

$Ag^+ + X^- \rightleftharpoons AgX$

Ở đây X^- chỉ Cl^-, Br^-, I^-, CNS^-,…

Phương pháp mecuro: dùng dung dịch muối thủy ngân (I) làm dung dịch chuẩn.

Phương pháp mecuri: dùng dung dịch muối thủy ngân (II) làm dung dịch chuẩn.

Chuẩn chì bằng cromate

$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons PbCrO_4$, dùng Ag^+ làm chỉ thị. Ở điểm tương đương sẽ xuất hiện màu đỏ gạch do:

$Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons AgCrO_4$

Chuẩn ion Ba^{2+} bằng sunfate

$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4$, dùng sodium rodizoonate làm chỉ thị, khi có mặt Ba^{2+} thì dung dịch nhuộm màu đỏ, khi gần điểm tương đương màu đỏ sẽ mất.

Chuẩn Zn^{2+} bằng feroxyanua (II) : dựa vào phản ứng:

$3Zn^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2K^+ \rightleftharpoons Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$ chỉ thị là điphenylamin.

Trong số các phương pháp nêu ở trên thì phương pháp đo bạc đặc biệt quan trọng. Phương pháp này cho phép định lượng được nhiều chất như: các halogennua, SCN^-, $C_2O_4^{2-}$,…

Khi chuẩn độ theo phương pháp kết tủa, chất lấy làm kết tủa theo tỷ lệ đương lượng, từ đó suy ra lượng của chất cần phân tích căn cứ vào thể tích dung dịch chuẩn đã tiêu thụ cho quá trình chuẩn độ. Ở đây kết tủa tạo thành không cần nghiên cứu.

Tuy nhiên tính chính xác của phép chuẩn độ sẽ liên quan chặt chẽ đến rất nhiều yếu tố, trong đó bản chất của kết tủa, các yếu tố nhiễm bẩn, các điều kiện khác như: nhiệt độ, nồng độ, pH đều có thể dẫn đến sự sai lệch kết quả phân tích.

Điều đó để nói rằng phương pháp trọng lượng cũng như phương pháp chuẩn độ kết tủa đều xuất phát từ những cơ sở lý thuyết chung (xem phần phân tích trọng lượng).

7.2. ĐƯỜNG CHUẨN ĐỘ

Trong quá trình định phân dung dịch các chất tạo kết tủa, nồng độ của ion tạo kết tủa sẽ thay đổi. Nếu ta biểu diễn sự biến thiên chỉ số nồng độ ion tạo kết tủa p(ion) = - lg[ion] (ion có thể là cation có thể là anion) trên trục tung theo lượng thuốc thử thêm vào (trên trục hoành) thì ta sẽ được đường cong định phân. Ta khảo sát quá trình định phân dung dịch Cl^- bằng dung dịch Ag^+.

7.2.1. Khảo sát sự biến đổi nồng độ Ag^+ và Cl^- trong quá trình định lượng.

Giả sử chuẩn độ 50,0 ml dung dịch Cl^- 0,0500 M bằng dung dịch Ag^+ 0,100 M, biết $T_{AgCl} = 1{,}8.10^{-10}$.

Phản ứng chuẩn độ:

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl$$

Hằng số cân bằng của phản ứng:

$$K = (T_{AgCl})^{-1} = (1{,}8.10^{-10})^{-1} = 5{,}6.10^{-9}$$

Hằng số cân bằng của phản ứng khá lớn, xem như phản ứng xảy ra hoàn toàn.

Thể tích Ag^+ cần cho vào để đạt điểm tương đương là:

$$V_{eq} = \frac{0{,}0500 \times 50{,}0}{0{,}100} = 25{,}0 \text{ ml}$$

Trong quá trình định phân, nồng độ Cl^- sẽ giảm. Nếu ta nghiên cứu sự biến thiên của $pCl = -lg[Cl^-]$ và $pAg = -lg[Ag^+]$ theo lượng thuốc thử thêm vào thì ta sẽ được đường định phân.

✓ *Trước khi chuẩn độ:*

Lúc đầu (tức là trước khi cho $AgNO_3$) nồng độ ion Cl^- trong dung dịch bằng nồng độ chung của NaCl (0,0500M). Ký hiệu giá trị âm của logarit nồng độ (chính xác hơn là hoạt độ) của ion cần xác định Cl^- bằng pCl, ta có thể viết:

$$pCl = -\log(0{,}0500) = 1{,}30$$

✓ *Trước điểm tương đương:*

- Khi cho 2,5 ml Ag^+ (tương ứng 10% lượng thuốc thử cần thiết) tức là đã kết tủa hết 10% lượng Cl^- và còn 90% lượng Cl^- chưa kết tủa.

$$[Cl^-] = \frac{(50{,}0 \times 0{,}0500) - (2{,}5 \times 0{,}100)}{50{,}0 + 2{,}5} = 0{,}043 \text{ M}$$

$$\rightarrow \text{ pCl} = 1{,}37$$

Từ $T_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}8.10^{-10}$

$\rightarrow [Ag^+] = \frac{1{,}8.10^{-10}}{0{,}043} = 4{,}20.10^{-9}$ M $\rightarrow$ pAg = 8,34

- Khi cho 24,75 ml Ag^+ (tương ứng 99% lượng thuốc thử cần thiết) tức là đã kết tủa hết 99% lượng Cl^- và còn 1% lượng Cl^- chưa kết tủa.

$[Cl^-] = \frac{(50{,}0\times0{,}0500)-(24{,}75\times0{,}100)}{50{,}0+24{,}75} = 3{,}45.10^{-3}$ M

$\rightarrow$ pCl = 3,48

$\rightarrow [Ag^+] = \frac{1{,}8.10^{-10}}{3{,}45.10^{-3}} = 5{,}38.10^{-7}$ M $\rightarrow$ pAg = 6,27

Tương tự như vậy, ta tính toán cho những thể tích thuốc thử thêm vào khác.

✓ *Tại điểm tương đương*

Khi cho 25,0 ml dung dịch Ag^+ vào thì toàn bộ Cl^- đã được kết tủa hết thành AgCl.

Do vậy: $T_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$

Hay $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{T_{AgCl}} = \sqrt{1{,}8.10^{-10}} = 1{,}34.10^{-5}$

và pAg = pCl = 4,87.

✓ *Sau điểm tương đương*

Dung dịch tồn tại kết tủa AgCl và Ag^+ dư. Tính nồng độ Cl^- trong dung dịch theo lượng Ag^+ dư.

Giả sử cho 25,25 ml Ag^+ (cho thừa 1% tương ứng 0,25 ml) . Khi đó:

$[Ag^+] = \frac{0{,}25\times0{,}100}{50+25{,}25} = 3{,}32.10^{-4}$ M $\rightarrow$ pAg = 3,48

Và $[Cl^-] = \frac{1{,}8.10^{-10}}{3{,}32.10^{-4}} = 5{,}42.10^{-7}$ M $\rightarrow$ pCl = 6,27

Giả sử cho 27,5 ml Ag^+ (cho thừa 10% tương ứng 0,5 ml) . Khi đó:

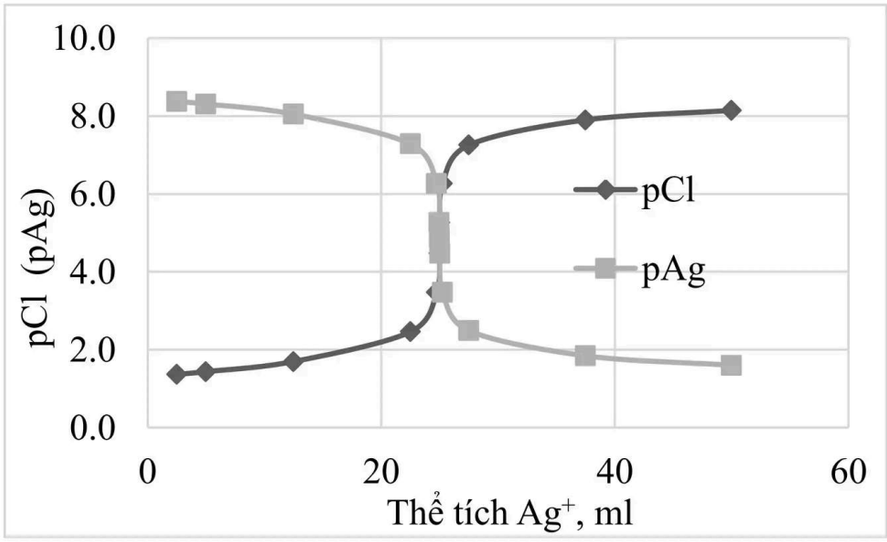
$[Ag^+] = \frac{0{,}5\times0{,}100}{50+27{,}5} = 3{,}23.10^{-3}$ M $\rightarrow$ pAg = 2,49

Và $[Cl^-] = \frac{1{,}8.10^{-10}}{3{,}23.10^{-3}} = 5{,}58.10^{-8}$ M $\rightarrow$ pCl = 7,25

Sự thay đổi của pAg và pCl trong quá trình chuẩn độ được trình bày ở Bảng 7.1 và Hình 7.1. Trong đó, đường dấu ô vuông (đường biến thiên giảm dần) biểu thị biến thiên của pAg còn đường dấu ca rô (đường biến thiên tăng dần) biểu thị biến thiên của pCl.

Bảng 7.1: *Sự thay đổi của pAg và pCl trong quá trình chuẩn độ*

% $AgNO_3$ thêm vào	pAg	pCl	Ghi chú
0		1,30	
10	8,38	1,37	
20	8,31	1,44	
50	8,05	1,70	
90	7,28	2,46	
99	6,27	3,48	
99,9	5,27	4,48	Bước nhảy
100	4,87	4,87	
100,1	4,48	5,27	
101	3,48	6,27	
110	2,49	7,25	
150	1,85	7,90	
200	1,60	8,14	



Hình 7.1: *Đường cong định phân Cl^- 0,0500 M bằng Ag^+ 0,100 M*

7.2.2. Nhận xét

a. Đường định phân đối xứng qua điểm tương đương

Phép chuẩn độ sẽ đối xứng khi hệ số tỷ lượng các chất phản ứng bằng nhau. Nếu hệ số tỷ lượng khác nhau thì ta có phép chuẩn độ là bất đối xứng.

Đối với phép chuẩn độ này ở gần điểm tương đương khi thừa 0,1% lượng Cl^- đến khi thừa 0,1% lượng Ag^+ thì pCl hay pAg thay đổi đột ngột (5,27 – 4,48) tạo ra một bước nhảy pCl hay pAg cho ta khả năng chọn một chỉ thị tương ứng để xác định điểm tương đương với sai số không quá 0,1%.

b. Bước nhảy chuẩn độ phụ thuộc vào nồng độ các chất tham gia phản ứng

Cụ thể, khi nồng độ các chất bé (dung dịch quá loãng), thể tích lớn thì bước nhảy của phép chuẩn độ rất hẹp, làm cho việc xác định điểm tương đương khó khăn dẫn đến kết quả không chính xác. Ví dụ: khi nồng độ dung dịch NaCl là 0,1N thì bước nhảy là pCl = 4,48 – 5,27.

Nếu nồng độ Cl^- và Ag^+ tăng lên 10 lần thì bước nhảy sẽ là (6,27 – 3,48), vậy nồng độ càng lớn thì bước nhảy càng dài. Nếu nồng độ giảm xuống thì bước nhảy ngắn lại. Dĩ nhiên nếu nồng độ quá nhỏ thì sẽ không có bước nhảy.

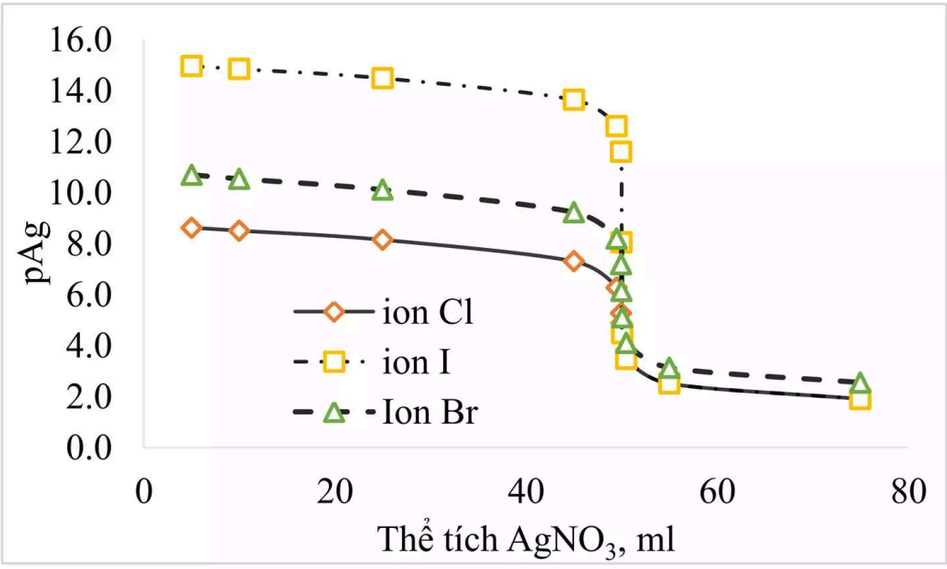
c. Bước nhảy của đường định phân phụ thuộc vào giá trị tích số tan của kết tủa

Tích số tan càng bé, tức là nồng độ chất tan càng ít thì bước nhảy càng dài và ngược lại, nếu tích số tan của kết tủa càng lớn thì bước nhảy hẹp lại và thậm chí có thể không có bước nhảy. Hình 7.2 minh họa các đường chuẩn độ các halogenide.

Tích số tan của AgI là $8{,}3.10^{-17}$ nên có bước nhảy dài (4,5 – 11,6)

Tích số tan của AgBr là $5{,}2.10^{-13}$ nên có bước nhảy ngắn hơn (4,5 – 7,8)

Tích số tan của AgCl là $1{,}8.10^{-10}$ nên có bước nhảy ngắn nhất (4,5 – 5,3)



Hình 7.2: *Minh họa các đường chuẩn độ các halogenide*

Ta đã biết là khả năng xác định chính xác điểm tương đương có liên quan mật thiết đến sự tồn tại của bước nhảy tương đối đột ngột trên đường cong chuẩn độ. Bước nhảy càng hẹp khi tích số tan của kết tủa càng lớn. Điều đó giải thích vì sao trong phân tích thể tích, người ta chỉ dùng những phản ứng tạo thành kết tủa thực tế không tan (tích số tan vào khoảng 10^{-10} hoặc bé hơn nữa).

Chú ý:

- Các phép tính ở đây chỉ là gần đúng, thực ra còn phải chịu ảnh hưởng của hiện tượng cộng kết phức tạp hơn nhiều.

- Đường định phân của một hỗn hợp anion hay cation sẽ có nhiều bước nhảy tương ứng, nếu tích số tan của các kết tủa tương ứng khác nhau đủ lớn thì cho ta khả năng định phân liên tục dung dịch hỗn hợp đó với chất chỉ thị tổng hợp mà không cần tách riêng từng ion một.

7.3. CHUẨN ĐỘ HỖN HỢP

Xét cụ thể chuẩn độ hỗn hợp gồm các halogen Cl^-, Br^-, I^- bằng dung dịch Ag^+, với các nồng độ bằng nhau và bằng 0,100 M .Vấn đề đặt ra cho phép chuẩn độ này là có thể tiến hành chuẩn độ riêng từng halogen được không?

Từ các giá trị tích số tan $T_{AgCl} = 1{,}8.10^{-10}$; $T_{AgBr} = 5{,}2.10^{-12}$; $T_{AgI} = 8{,}3.10^{-17}$.

So sánh 3 giá trị tích số tan: $T_{AgCl} > T_{AgBr} > T_{AgI}$ nên ban đầu mới cho dung dịch Ag^+ vào hỗn hợp, kết tủa AgI sẽ xuất hiện trước rồi đến kết tủa AgBr và sau đó là AgCl. Điều kiện để tiến hành chuẩn độ riêng từng halogen là khi kết tủa thứ nhất kết tủa hoàn toàn (tức là khi nồng độ của các kết tủa đó trong dung dịch còn khoảng 10^{-5}–10^{-6} M) thì kết tủa thứ hai hầu như chưa xuất hiện. Tương tự như vậy khi kết tủa thứ hai kết tủa hoàn toàn thì kết tủa thứ 3 mới xuất hiện.

Cụ thể: Khi kết tủa AgI hoàn toàn, chấp nhận trong dung dịch $[I^-] = 10^{-5} \rightarrow [Ag^+] = 8{,}3.10^{-17}/10^{-5} = 8{,}3.10^{-12}$. Với nồng độ của Ag^+ tại thời điểm này ta xét xem đã có kết tủa AgBr xuất hiện hay chưa.

Điều kiện để kết tủa AgBr xuất hiện khi: $[Ag^+][Br^-] > T_{AgBr}$

Ta có: $8{,}2.10^{-12} \times 10^{-1} = 10^{-12{,}08} \approx T_{AgBr}$

Như vậy chấp nhận chưa xuất hiện kết tủa AgBr, tức là có thể tiến hành chuẩn độ riêng I^- ra khỏi hỗn hợp gồm Cl^-, Br^-, I^-.

Để chuẩn độ riêng Br^- ta cũng xét tương tự như vậy.

Điều kiện để kết tủa hoàn toàn AgBr tức là khi trong dung dịch nồng độ $[Br^-] = 10^{-5}$ M $\rightarrow [Ag^+] = 10^{-12,08} / 10^{-5} = 10^{-7,28}$ M. Với nồng độ $[Ag^+] = 10^{-7,28}$ M thì:

$[Ag^+][Cl^-] = 10^{-7,28} \times 10^{-1} = 10^{-8,28} > T_{AgCl}$.

Điều này nói lên rằng khi kết tủa AgBr chưa hoàn toàn thì kết tủa AgCl đã xuất hiện, như vậy không thể chuẩn độ riêng Br^- khỏi Cl^- với điều kiện nồng độ của hai cấu tử này như đã cho ở trên là bằng 0,100 M.

Nhận xét:

- Có thể chuẩn độ riêng từng cấu tử trong hỗn hợp khi thỏa mãn điều kiện tích số tan của từng kết tủa phải hơn kém nhau ít nhất 10^4 lần với nồng độ các cấu tử bằng nhau và xấp xỉ bằng 0,1M và đương nhiên chỉ thỏa mãn khi phép chuẩn độ đó là đối xứng.

7.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH ĐIỂM TƯƠNG ĐƯƠNG

Việc thiết lập phương trình đường cong chuẩn độ và dựng đường cong chuẩn độ như đã trình bày ở trên chỉ có ý nghĩa lý thuyết. Đặc biệt nó không thể áp dụng chung cho mọi trường hợp đối với phương pháp chuẩn độ kết tủa. Vì lẽ đó nên trong phương pháp chuẩn độ kết tủa, việc xác định điểm tương đương không mang tính tổng quát, mà tùy thuộc vào từng phép chuẩn độ, điểm tương đương sẽ được xác định dựa vào kinh nghiệm thực tế cho mỗi phép chuẩn độ.

Có nhiều phương pháp khác nhau để xác định điểm tương đương khi chuẩn độ bằng phương pháp kết tủa. Ở đây chỉ xét những phương pháp được dùng trong phép chuẩn độ bạc.

Trong phương pháp đo bạc để phát hiện điểm tương đương, có thể dùng chỉ thị hóa học và chỉ thị điện hóa. Ở đây chỉ khảo sát chỉ thị hóa học, phần chỉ thị điện hóa sẽ được trình bày ở phần Hóa phân tích công cụ.

Có 3 phương pháp dùng chỉ thị hóa học trong phương pháp đo bạc để xác định điểm tương đương.

7.4.1. Phương pháp Mohr

Trong phương pháp Mohr, chỉ thị được dùng để xác định clorid, bromid bằng dung dịch $AgNO_3$ là K_2CrO_4. Khi gần tới điểm tương đương ion CrO_4^{2-} kết hợp với Ag^+ tạo ra kết tủa đỏ gạch Ag_2CrO_4. Các phản ứng xảy ra trong dung dịch:

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow$$

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Ag_2CrO_4\downarrow$$

Cần xác định nồng độ chất chỉ thị để kết tủa Ag_2CrO_4 xuất hiện trong bước nhảy trên đường cong chuẩn độ (sai số không quá ± 0,1%).

Độ nhạy của chất chỉ thị phụ thuộc vào nhiều yếu tố, trong đó quan trọng là nồng độ của chất chỉ thị phải thiết lập như thế nào để kết tủa Ag_2CrO_4 chỉ xuất hiện trong bước nhảy trên đường cong chuẩn độ (sai số không quá ± 0,1%).

Các cân bằng có mặt giữa pha rắn gồm 2 kết tủa AgCl, Ag_2CrO_4 và dung dịch là:

$[Ag^+][Cl^-] = 1{,}8.10^{-10} = T_{AgCl}$

$[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 2.10^{-12} = T_{Ag_2CrO_4}$

Khi tủa Ag_2CrO_4 xuất hiện, nồng độ Ag^+ ứng đúng với cả hai cân bằng trên, do vậy:

$$\frac{[Cl^-]}{\sqrt{[CrO_4^{2-}]}} = \frac{T_{AgCl}}{\sqrt{T_{Ag_2CrO_4}}} = \frac{1{,}8.10^{-10}}{\sqrt{2.10^{-12}}} = 1{,}3.10^{-4}$$

Ở điểm đầu bước của phép chuẩn độ Cl^- bằng Ag^+ có cùng nồng độ 0,100M, nồng độ $[Cl^-] = 10^{-4}$ M nên:

$$[CrO_4^{2-}] = (\frac{[Cl^-]}{1{,}3.10^{-4}})^2 = \frac{10^{-8}}{1{,}6.10^{-8}} = 0{,}62 \text{ M}$$

Ở đúng điểm tương đương $[Cl^-] = 1{,}3.10^{-5}$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{1{,}8.10^{-10}}{1{,}6.10^{-8}} = 0{,}01 \text{ M}$$

Sau điểm tương đương khi thừa 0,1% $AgNO_3$ thì $[Cl^-] = 1{,}8.10^{-6}$ M

$$[CrO_4^{2-}] = (\frac{1{,}8.10^{-6}}{1{,}3.10^{-4}})^2 = 2{,}0.10^{-4} \text{ M}$$

Như vậy để kết tủa Ag_2CrO_4 xuất hiện với sai số ± 0,1%, nồng độ ion CrO_4^{2-} thay đổi trong phạm vi rất rộng từ $2{,}0.10^{-4}$ đến 0,62 M. Trong thực tế thường dùng chỉ thị với nồng độ 10^{-2} đến 10^{-3} M (khoảng 1 – 2 ml dung dịch K_2CrO_4 5% trong 100 ml hỗn hợp chuẩn độ). Nếu dùng nồng độ cao hơn 10^{-2} M, dung dịch có màu vàng đậm của ion CrO_4^{2-} sẽ cản trở việc nhận ra màu đỏ gạch của Ag_2CrO_4. Nếu dùng nồng độ thấp hơn 10^{-3} M thì lại khó phát hiện màu vì kết tủa Ag_2CrO_4 tạo thành ít.

Với nồng độ này của ion CrO_4^{2-} thì độ nhạy của ion Ag^+ cần để xuất hiện màu đỏ gạch của kết tủa Ag_2CrO_4 là:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{T_{Ag_2CrO_4}}{5.10^{-2}}} = \frac{1{,}8.10^{-10}}{5.10^{-2}} = 6{,}3.10^{-6} \text{ M}$$

Với nồng độ này chỉ cần dư một giọt $AgNO_3$ sau điểm tương đương sẽ xuất hiện kết tủa Ag_2CrO_4.

Lưu ý:

- Độ chính xác của phép chuẩn độ phụ thuộc vào pH của dung dịch. Khi tăng pH quá cao thì xuất hiện kết tủa Ag_2O, ở pH thấp thì độ nhạy của chỉ thị giảm vì độ tan của Ag_2CrO_4 tăng. Do đó trong thực tế để đảm bảo độ chính xác cần tiến hành chuẩn độ ở môi trường trung tính hay kiềm yếu (pH = 7 – 10).

- Cần phải loại các ion cản trở như: Ba^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+},… vì chúng tạo kết tủa với CrO_4^{2-} và S^{2-}, SO_4^{2-}, PbO_4^{2-},… và chúng kết hợp với Ag^+ tạo ra kết tủa.

- Dung dịch chuẩn $AgNO_3$ bao giờ cũng đựng trong burette chứ không đựng trong bình tam giác.

- Phương pháp Mohr là một phương pháp đơn giản chủ yếu được dùng để chuẩn độ chloride, mặc dù về nguyên tắc có thể được dùng để xác định chính xác cả ion bromure. Nhưng đối với xác định ion iod hoặc một số ion khác thì kết quả không chính xác.

7.4.2. Phương pháp Volhard

Nguyên tắc của phương pháp này là dựa vào phản ứng chuẩn độ ion Ag^+ bằng ion thioxyanate (SCN^-) dùng ion Fe^{3+} làm chỉ thị. Tại điểm tương đương có sự xuất hiện màu đỏ hồng của phức $FeSCN^{2+}$.

Phương pháp này dùng để chuẩn độ trực tiếp ion SCN^- bằng dung dịch $AgNO_3$. Hoặc chuẩn độ các halogen bằng cách cho dư dung dịch $AgNO_3$ vào dung dịch có chứa halogen rồi chuẩn độ $AgNO_3$ dư bằng dung dịch SCN^-.

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+} \qquad K = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]} = 1{,}4.10^2$$

$T_{AgSCN} = 1{,}1.10^{-12}$ nên ở điểm tương đương ta có pSCN = 6. Hãy tính xem cần có nồng độ Fe^{3+} là bao nhiêu để phức màu đỏ hồng xuất hiện đúng điểm tương đương.

Ở điểm tương đương thì:

$[Ag^+] = [SCN^-] - [Fe(SCN)^{2+}]$

Có thể phát hiện màu đỏ của phức $Fe(SCN)^{2+}$ khi nồng độ của nó trong dung dịch khoảng $6{,}4.10^{-6}$ M. Biểu thức tích số tan của Ag(SCN) là:

$[Ag^+][SCN^-] = 1{,}1.10^{-12}$

$$[Ag^+] = \frac{1{,}1.10^{-12}}{[SCN^-]} = [SCN^-] - 6{,}4.10^{-6}$$

$$[\mathrm{SCN^-}]^2 - 6{,}4.10^{-6}[\mathrm{SCN^-}] - 1{,}1.10^{-12} = 0$$

Giải phương trình này ta có: $[SCN^-] = 6{,}6.10^{-6}$ M

- Hằng số tạo phức của $Fe(SCN)^{2+}$ là $1{,}4.10^2$

$$\frac{[\mathrm{FeSCN^{2+}}]}{[\mathrm{Fe^{3+}}][\mathrm{SCN^-}]} = 1{,}4.10^2$$

$$\rightarrow [\mathrm{Fe^{3+}}] = \frac{6{,}4.10^{-6}}{(1{,}4.10^2)(6{,}6.10^{-6})} = 0{,}007 \text{ M}$$

Nếu chấp nhận sai số ± 0,1% thì nồng độ Fe^{3+} (tính toán tương tự như trên) dao động từ 0,002 đến 1,6 M.

Trong thực tế nếu nồng độ Fe^{3+} trên 0,2 M thì màu vàng của nó làm ta khó nhận sự đổi màu của dung dịch chuẩn độ. Vì vậy, trong thực tế người ta thường dùng nồng độ chỉ thị Fe^{3+} khoảng 0,01 M.

Chất chỉ thị được dùng là dung dịch bão hòa phèn Fe(III) ($Fe(NH_4)(SO_4)_2.12H_2O$) tương ứng với nồng độ 1,0 M. Khi chuẩn độ thường dùng 1-2 ml phèn Fe(III) trong 100 ml hỗn hợp chuẩn độ.

- Quá trình định phân như sau:

+ Nhỏ dần dần dung dịch NH_4SCN chuẩn vào dung dịch $AgNO_3$, phản ứng sẽ là:

$$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN\downarrow$$

+ Ở gần điểm tương đương hay tại điểm tương đương khi ta nhỏ giọt cuối cùng thấy dung dịch nhuộm đỏ hồng ta sẽ kết thúc định phân vì lúc đó:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+}$$

Bước nhảy pSCN = 8 – 4 và điểm tương đương pSCN = pAg = 6

Lưu ý:

Khi chuẩn độ Ag^+ bằng SCN^- thì trước điểm tương đương kết tủa hấp phụ $AgNO_3$.

$$AgSCN.Ag^+ \vdots NO_3^-$$

Nên màu đỏ hồng của phức $FeSCN^{2+}$ sẽ xuất hiện trước điểm tương đương. Để tránh sai số này cần lắc mạnh dung dịch khi chuẩn độ để chống đạt trạng thái cân bằng.

Trong thực tế, để loại trừ sai số do hấp phụ, Volhard đã sử dụng kỹ thuật chuẩn độ ngược: Cho $AgNO_3$ dư phản ứng với Cl^-, Br^- và I^- trong môi trường acid. Sau đó chuẩn độ Ag^+ dư bằng SCN^- với chỉ thị phèn sắt amon. Khi kết thúc chuẩn độ thì lượng dư SCN^- tác dụng với Fe^{3+} cho màu đỏ hồng của phức $FeSCN^{2+}$. Tuy vậy do độ tan của AgCl lớn hơn độ tan của AgSCN nên tại điểm cuối chuẩn độ sẽ xảy ra phản ứng giữa AgCl và SCN^-.

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad K = 10^{-10}$$

$$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN \qquad K = 10^{12}$$

$$AgCl + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN + Cl^- \qquad K = 10^2$$

Và do đó muốn làm xuất hiện màu đỏ hồng của phức $FeSCN^{2+}$ thì phải thêm một lượng thuốc thử SCN^- lớn hơn lượng cần thiết. Điều này gây ra sai số chuẩn độ. Để tránh sai số này người ta tiến hành bằng nhiều cách khác nhau:

Lọc kết tủa AgCl sau khi đun sôi huyền phù trong vài phút nhằm đông tụ keo AgCl và giải hấp hết ion Ag^+.

Một lượng dung môi hữu cơ không trộn lẫn với H_2O như nitro benzen vào hỗn hợp trước khi chuẩn độ Ag^+ dư bằng SCN^- nhằm ngăn chặn tác dụng của AgCl với SCN^-.

❖ *Ưu điểm của phương pháp:*

- Có thể định phân trong môi trường acid vì AgSCN không tan trong acid, do đó có thể dùng phương pháp này để xác định lượng Ag trong hợp kim khi phá mẫu bằng acid mạnh.

- Ba^{2+}, Pb^{2+} không làm cản trở trong phương pháp.

- Các chất có khả năng cản trở: Muối của thủy ngân tạo kết tủa với SCN^-, các chất oxy hóa SCN^-, chất có khả năng tạo phức với Fe^{3+} như F^-, PO_4^{3-}.

7.4.3. Phương pháp Fajans

Phương pháp Fajans còn được gọi là phương pháp dùng chỉ thị hấp phụ.

Chỉ thị hấp phụ: là những chất hữu cơ điện ly yếu, do đó trong dung dịch chúng phân ly yếu thành ion, ion của chất chỉ thị ở trạng trái tự do trong dung dịch và khi bị kết tủa hấp phụ sẽ có màu khác hẳn nhau.

Nguyên tắc của phương pháp này là dựa trên việc sử dụng chỉ thị hấp phụ. Loại chỉ thị này có sự biến đổi màu khi bị hấp phụ vào bề mặt của kết tủa tích điện.

Fajans là người đầu tiên phát hiện ra Fluorecein và các dẫn xuất của nó có thể dùng làm chỉ thị hấp phụ cho phương pháp đo bạc. Có thể giải thích sự đổi màu của chỉ thị Fluorecein như sau:

Trước điểm tương đương kết tủa tích điện âm do có dư NaCl

$$\{[mAgCl]\ nCl^-\ (n\text{-}x)Na^+\}\ xNa^+$$

Sau điểm tương đương kết tủa tích điện dương do có dư $AgNO_3$

$$\{[mAgCl]\ nAg^+(n\text{-}x)NO_3^-\}\ xNO_3^-$$

Trước điểm tương đương chỉ thị không bị hấp phụ vào kết tủa, ngược lại sau điểm tương đương khi có dư Ag^+ thì có cân bằng trao đổi ion đối.

$$\{[mAgCl]nAg^+(n\text{-}x)NO_3^-\}\ xNO_3^- + Fl^- \rightleftharpoons \{[mAgCl]nAg^+(n\text{-}x)NO_3^-\}\ xFl^- + NO_3^-$$

Sự hấp phụ ion Fl^- lên bề mặt kết tủa và dưới tác dụng của ion tạo thế Ag^+ bị phân cực và biến dạng, dẫn đến sự thay đổi màu sắc.

Một số lưu ý:

Trường hợp lý tưởng nhất là chỉ thị phải đổi màu ngay sau điểm tương đương khi điện tích kết tủa vừa đổi dấu. Nhưng điều này còn tùy thuộc vào quan hệ giữa lực hấp phụ của anion chất màu và anion mới. Sự hấp phụ không chỉ phụ thuộc vào sự tương tác tĩnh điện mà còn phụ thuộc vào tính chất phân cực của các chất.

Ảnh hưởng của pH: Chất màu bị hấp phụ chủ yếu ở dạng anion, mà nồng độ của nó phụ thuộc vào pH. Vì vậy khi chuẩn độ phải duy trì pH thích hợp sao cho nồng độ anion màu đủ lớn để đảm bảo cân bằng hấp phụ và sự đổi màu rõ.

Chẳng hạn Fluorescein là acid rất yếu ($K = 10^{-7}$) do đó không thể chuẩn độ ở $pH < 7$ vì khi ấy chỉ thị tồn tại chủ yếu ở dạng không phân ly và khả năng hấp phụ bị hạn chế.

Phương pháp này được sử dụng chủ yếu khi xác định các chloride trong các sản phẩm tự nhiên và công nghiệp khác nhau. Một số chỉ thị hấp phụ thông dụng được nêu ở Bảng 7.2.

Bảng 7.2: *Một số chỉ thị hấp phụ thông dụng*

TT	Chất chỉ thị	Ion cần xác định	Ion chuẩn độ	Sự thay đổi màu
1	Alizarin đỏ S	$Fe(CN)_6^{4-}$	Pb^{2+}	Vàng → đỏ hồng
2	Bengal hồng A	I^-(với sự có mặt của Cl^-)	Ag^+	Hồng → tím
3	Bromcresol xanh	Cl^-	Ag^+	Tím → xanh
4	Bromphenol xanh	Cl^-, Br^-, SCN^-, I^-	Ag^+	Vàng → xanh
5	Diphenylamin	Zn^{2+}	$Fe(CN)_6^{4-}$	Xanh → xanh lá
6	Diphenylcacbazit	SCN^- Cl^-, Br^-	Ag^+ Hg^{2+}	Đó → tím Không màu → tím
7	Diphenylcacbazon	Cl^- Br^-, I^- SCN^-	Ag^+	Đỏ sáng → tím Vàng → xanh lá Đỏ → xanh
8	Congo đỏ	Cl^-, Br^-, I^-	Ag^+	Đỏ →xanh
9	Fluorescein	Cl^-, Br^-, SCN^- I^-	Ag^+	Vàng xanh → hồng Vàng xanh → da cam
10	Fucsin (Rosanilin)	Cl^- Br^-, I^- SCN^-	Ag^+	Đỏ tím → hồng Da cam → hồng Xanh → hồng
11	Eosin	Br^-, I^-, SCN^-	Ag^+	Da cam → hồng sẫm
12	Erytrosin	MnO_4^{2-}	Pb^{2+}	Da cam → đỏ sẫm
13	Rolamin 6 G	Ag^+	Cl^-, Br^-	Vàng đỏ → đỏ tím

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

7.1. Tính pAg và pCl sau khi thêm 49,5; 50,5 ml dung dịch $AgNO_3$ 0,02M vào 50ml dung dịch NaCl 0,02M, $T_{AgCl} = 1{,}1.10^{-10}$.

7.2. Tính bước nhảy pBr khi định phân 50,00 ml dung dịch KBr 0,0200M bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,0100M. T(AgBr) = $5{,}2.10^{-13}$, sai số cho phép ±0,1%.

7.3. Tính pI sau khi thêm 10,00 ml, 18,00 ml, 19,98 ml, 20,00 ml, 20,02 ml và 22,00 ml dung dịch $AgNO_3$ 0,00200 M vào 40,00 ml dung dịch KI 0,00100 M. T(AgI) = $8{,}3.10^{-17}$.

7.4. Tính thể tích (ml) của dung dịch chuẩn $AgNO_3$ 0,1000 M cần để phản ứng với:

a. 0,2631 g NaCl

b. 0,1799 g Na_2CrO_4

c. 25,00 ml Na_3PO_4 0,05361 M (Giả sử các phản ứng xảy ra hoàn toàn)

7.5. Nguyên tắc, điều kiện và ứng dụng của phương pháp định lượng bằng bạc theo phương pháp Mohr.

7.6. Nguyên tắc, điều kiện và ứng dụng của phương pháp định lượng bằng bạc theo phương pháp Volhard.

7.7. Nguyên tắc, điều kiện và ứng dụng của phương pháp định lượng bằng bạc theo phương pháp Faijans.

7.8. As trong 9,13 g thuốc trừ sâu được chuyển hóa thành AsO_4^{3-} và được kết tủa dưới dạng Ag_3AsO_4 với 50,00 ml $AgNO_3$ 0,02015 M. Lượng Ag^+ trong dung dịch được chuẩn độ với KSCN 0,04321 M thì hết 4,75 ml. Tính %(w/w) của As_2O_3 (197,8 g/mol) trong mẫu.

7.9. Hàm lượng P_2O_5 trong 4,258 g mẫu cây trồng được chuyển hóa thành PO_4^{3-} (khi hòa tan vào nước) và kết tủa thành Ag_3PO_4 bằng cách thêm 60,00 ml dung dịch $AgNO_3$ 0,0820 N. Lượng $AgNO_3$ dư được chuẩn độ bằng 4,06 ml dung dịch KSCN 0,0625 N. Viết các phản ứng hàm lượng P_2O_5 trong 4,258 g mẫu cây trồng được chuyển hóa thành PO_4^{3-} (khi hòa tan vào nước) và kết tủa thành Ag_3PO_4 xảy ra trong quy trình phân tích, từ đó xác định hàm lượng (%) P_2O_5 trong mẫu phân tích.

7.10. Tính nồng độ đương lượng và nồng độ chuẩn theo Clo của dung dịch $AgNO_3$, biết rằng thêm 0,1173g NaCl vào 30 ml dung dịch $AgNO_3$, sau đó chuẩn lượng bạc dư thì tốn mất 3,20 ml dung dịch

NH_4SCN. Chuẩn 10 ml dung dịch $AgNO_3$ thì tốn mất 9,7 ml dung dịch NH_4SCN.

7.11. Phần trăm khối lượng của I^- trong 0,6712 g mẫu được xác định bằng phương pháp chuẩn độ Volhard. Sau khi thêm 50,0 ml dung dịch $AgNO_3$ 0,05619M vào mẫu để kết tủa tạo thành. Lượng Ag^+ dư còn lại trong hỗn hợp được chuẩn độ ngược với dung dịch KSCN 0,05322M thì hết 35,14 ml để đạt đến điểm cuối chuẩn độ. Tính phần trăm khối lượng I^- (126,9 g/mol) trong mẫu.

7.12. Thêm 50,00 ml $AgNO_3$ 0,0202N vào 25,0 ml dung dịch HCl. Chuẩn độ hỗn hợp thu được bằng KSCN 0,0501N hết 15,17 ml với chỉ thị Fe^{3+}. Tính pH của dung dịch HCl ban đầu.

7.13. Hòa tan 0,3074g hỗn hợp chỉ có KBr và KCl vào nước rồi chuẩn độ bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1007M hết 30,98 ml. Tính %KCl có trong hỗn hợp.

7.14. Hòa tan 0,3236g một hỗn hợp halogenua bạc trong 50,00 ml dung dịch KSCN 0,18180M. Sau đó chuẩn độ lượng dư bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1010M thì tốn mất 28,14ml. Tính % bạc có trong hỗn hợp phân tích.

7.15. Xác định hàm lượng % của KCl trong đá xivinit, biết rằng nếu lấy 0,9320g đá, hòa tan thành 250 ml, lấy 25 ml đem chuẩn độ thì tốn hết 21,30 ml dung dịch $AgNO_3$ 0,0514M.

7.16. Dung dịch chứa KCl và NaBr được điều chế bằng cách hòa tan 0,3172g hỗn hợp vào 50 ml nước. Dung dịch hỗn hợp được định phân bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1120M và phản ứng hết với 36,85 ml. Một thí nghiệm trắng được tiến hành và tiêu tốn 0,71 ml dung dịch $AgNO_3$ 0,1120M. Tính phần trăm khối lượng của KCl (74,551 g/mol) và NaBr (102,89 g/mol) trong mẫu.

CHƯƠNG VIII
CHUẨN ĐỘ OXY HÓA – KHỬ

MỤC TIÊU

- ***Nắm được khái niệm phản ứng oxy hóa – khử, các yếu tố ảnh hưởng đến thế oxy hóa – khử.***
- ***Khảo sát được đường cong chuẩn độ oxy hóa – khử, phân loại và lựa chọn được các chất chỉ thị trong chuẩn độ oxy hóa – khử.***
- ***Trình bày được nguyên tắc, cách tiến hành và cách tính kết quả của phương pháp pemanganate, iod, bromate – brom và nitrit.***

8.1. KHÁI QUÁT VỀ PHẢN ỨNG OXY HÓA – KHỬ

8.1.1. Khái niệm phản ứng oxy hóa – khử

Khác với phương pháp trung hòa và phương pháp kết tủa trong đó phản ứng xảy ra khi chuẩn độ là sự kết hợp giữa các ion để tạo thành những phân tử ít phân ly của chất điện ly yếu (nước, các acid yếu) hoặc kết tủa. Trong phương pháp oxy hóa khử, các phản ứng xảy ra trong quá trình chuẩn độ là phản ứng oxy hóa – khử có kèm theo sự thay đổi electron.

Một phản ứng oxy hóa – khử bao giờ cũng kèm theo hai quá trình cho và nhận electron. Chất cho electron là chất khử, chất nhận electron là chất oxy hóa. Khi chất khử cho electron thì nó sẽ chuyển thành dạng oxy hóa liên hợp, và ngược lại khi chất oxy hóa nhận electron thì nó sẽ chuyển thành dạng khử liên hợp. Quá trình chất khử cho electron là quá trình oxy hóa và quá trình chất oxy hóa thâu electron là quá trình khử. Như vậy một phản ứng oxy hóa đầy đủ bao gồm hai nửa phản ứng và ta có thể biểu diễn bằng sơ đồ đơn giản sau:

$$\begin{array}{lllll} A_{ox} + ne \rightleftharpoons A_{red} \\ B_{red} - ne \rightleftharpoons B_{ox} \\ \hline A_{ox} + B_{red} \rightleftharpoons A_{red} + B_{ox} \end{array} \qquad (8.1)$$

Ở đây ta có 2 cặp oxy hóa khử liên hợp: A_{ox}/A_{red} (A_{red} và A_{ox} là dạng khử và dạng oxy hóa của chất A), B_{ox}/B_{red} (B_{ox} và B_{red} là dạng oxy hóa và dạng khử của chất B); n là số electron di chuyển từ chất khử B_{red} tới chất oxy hóa A_{ox}.

Ví dụ 8.1

Dạng oxy hóa	⇌	Dạng khử
$2H^+ + 2e$	⇌	H_2
$Fe^{3+} + 1e$	⇌	Fe^{2+}
$MnO_4^- + 5e + 8H^+$	⇌	$Mn^{2+} + 4H_2O$
$Fe(CN)_6^{4-} + e$	⇌	$Fe(CN)_6^{4-}$
$AgCl\downarrow + e$	⇌	$Ag\downarrow + Cl^-$

Bản thân electron không tồn tại tự do trong dung dịch, cho nên một chất chỉ thể hiện tính oxy hóa (hoặc khử) khi có mặt của chất khử (hoặc chất oxy hóa) cho (hoặc nhận) electron của nó.

Ví dụ:

Khi nhúng một thanh kim loại Zn vào dung dịch $CuSO_4$ sẽ xảy ra phản ứng oxy hóa – khử sau:

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$$

(2e: Zn → Cu^{2+})

Ở đây Zn đã cho Cu^{2+} 2e, ta nói kim loại Zn đã khử Cu^{2+} hoặc ion Cu^{2+} đã oxy hóa Zn.

Zn^{2+}/Zn và Cu^{2+}/Cu là những cặp oxy hóa – khử liên hợp.

8.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ - phương trình Nernst

Một chất càng dễ cho electron thì tính khử càng mạnh và dạng liên hợp của nó có tính oxy – hóa càng yếu. Ngược lại, một chất càng dễ nhận electron thì tính oxy hóa càng mạnh, và dạng liên hợp của nó có tính khử càng yếu. Đặc điểm này tương tự như ở cặp acid – base:

$$A_{ox} + ne \rightleftharpoons A_{red} \qquad (8.2)$$

Để đánh giá mức độ oxy hóa – khử người ta thường dùng thế oxy hóa – khử. Sự phụ thuộc giữa thế oxy hóa – khử (E) của một cặp đã cho với nồng độ dạng oxy hóa (ox) và dạng khử (red) tương ứng được thể hiện trong phương trình Nernst:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} ln \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]} \qquad (8.3)$$

Trong đó:

E: thế oxy hóa – khử của cặp ox/red (V)

E^o: thế oxy hóa khử chuẩn tại 25^0C, các dạng oxy hóa và khử ở trạng thái tiêu chuẩn và là giá trị của E khi $[A_{ox}] = [A_{red}]$.

R: hằng số khí (8,314 J/mol.K)

F: số Faraday (96500 C)

T: nhiệt độ tuyệt đối (K)

$[A_{ox}]$ và $[A_{red}]$: nồng độ của dạng oxy hóa và dạng khử của hệ liên hợp

n: số electron trong bán phản ứng.

Nếu đưa các trị số vào phương trình, chuyển logarit tự nhiên sang logarit thập phân thì phương trình Nernst ở 25^oC có dạng:

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]} \qquad (8.4)$$

Một số chú ý:

(1) Để tính chính xác hơn thì phải dùng hoạt độ thay cho nồng độ.

(2) Trong phản ứng, nếu dạng oxy hóa hoặc dạng khử là chất rắn không hòa tan vào dung dịch thì nồng độ nó coi như bằng đơn vị.

Ví dụ : $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$

$$E = E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,0592}{2} \lg[Zn^{2+}]$$

(3) Bán phản ứng có sự tham gia hoặc tạo thành các khí thoát ra khỏi dung dịch thì nồng độ được thay bằng áp suất riêng phần của chất đó.

$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$

$$E = E^0_{2H^+/H_2} + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[H^+]}{P_{H_2}}$$

(4) Trong các bán phản ứng phức tạp có nhiều cấu tử tham gia, cần đưa chúng vào trong phương trình Nernst.

$aAox + mH^+ + ne \rightleftharpoons bA_{red} + cH_2O$

$$E = E^0_{ox/red} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[A_{ox}]^a [H^+]^m}{[A_{red}]^b}$$

(5) Nước là dung môi, coi là hằng số không đưa vào trong phương trình.

Sau đây là một vài ví dụ minh họa cách tính thế điện cực và các đại lượng trong phương trình Nernst.

Ví dụ 8.2

Tính thế oxy hóa – khử :

$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd \quad E^0 = -0,402$ V

Khi nồng độ của Cd^{2+} là 0,0100M.

Giải

$E = E^0 + \frac{0,0592}{2}\lg[Cd^{2+}]$

$E = -0,403 + \frac{0,0592}{2}\lg 0,0100 = -0,462$ V

Ví dụ 8.3

Tính thế điện cực platin khi nhúng điện cực này vào dung dịch KBr 0,0100M bão hòa Brom:

$Br_{2(l)} + 2e \rightleftharpoons 2Br^- \quad E_0 = 1,065$ V

Giải

$E = 1,065 + \frac{0,0592}{2}\lg\frac{1}{[Br^-]^2} = 1,183$ V

Ví dụ 8.4

Một sợi dây bạc được nhúng vào trong dung dịch $AgNO_3$. Thế điện cực đo được là 0,628 V. Tính nồng độ Ag^+ trong dung dịch biết:

$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag^0 \quad E^0 = 0,800$ V

Giải

$E = E^0 + 0,0592\lg[Ag^+]$

Thay số vào ta có $0,680 = 0,800 + 0,0592\lg[Ag^+]$

$[Ag^+] = 1,00.10^{-2}$ M

8.1.3. Ảnh hưởng của pH đến thế oxy hóa – khử

Thế oxy hóa khử của hệ chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố như: pH của dung dịch, phản ứng tạo phức, phản ứng tạo kết tủa… Tất cả những

yếu tố đó trực tiếp hoặc gián tiếp làm thay đổi nồng độ của dạng oxy hóa và (hoặc) dạng khử thuộc hệ liên hợp dẫn đến thay đổi thế ox/red. Đánh giá những tác động này thông qua trị số thế biểu kiến E'_0 giúp ta xem xét chiều phản ứng và mức độ hoàn toàn của phản ứng oxy hóa – khử. Trong giới hạn giáo trình này, ta chỉ xem xét ảnh hưởng của pH đến thế oxy hóa – khử của dung dịch.

Khi ion H^+ tham gia vào quá trình oxy hóa khử thì thế oxy hóa – khử phụ thuộc vào pH của dung dịch. Các giá trị thế oxy hóa – khử chuẩn E_0 ghi trong các tài liệu là thế chuẩn được xác định khi hoạt độ của ion H^+ bằng 1 (pH = 0). Từ giá trị E_0 này có thể tính được thế chuẩn ở các pH khác nhau. Đó là thế oxy hóa – khử chuẩn biểu kiến E'_0.

Ví dụ 8.5

Đối với phản ứng:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{6}\lg\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

Nếu $[Cr_2O_7^{2-}] = [Cr^{3+}] = 1M$ thì $E'_0 = E^0 - 0,14pH$.

Như vậy, khi tăng pH thế E'_0 giảm, tính oxy hóa của cặp $Cr_2O_7^{2-}$ sẽ giảm và ngược lại.

Ví dụ 8.6

Đối với phản ứng:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{6}\lg\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Nếu $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}] = 1M$ thì $E'_0 = E^0 - 0,094pH$.

Như vậy, khi tăng pH thế E'_0 giảm, tính oxy hóa của cặp MnO_4^- sẽ giảm và ngược lại.

Ví dụ 8.7

Tính thế oxy hóa – khử của cặp AsO_4^{3-} / AsO_3^{3-} trong môi trường $NaHCO_3$

Có pH = 8 biết thế chuẩn E_0 = + 0,57 V (ở pH = 0).

Giải

Với cặp AsO_4^{3-} / AsO_3^{3-} này ta có:

$$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + H_2O$$

Ở pH = 0, AsO_4^{3-} phản ứng được với I^-:

$$AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$$

Thế của cặp AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} phụ thuộc vào pH:

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[AsO_4^{3-}][H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]}$$

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{2} (\lg[H^+]^2 + \lg \frac{[AsO_4^{3-}]}{[AsO_3^{3-}]})$$

Nếu $[AsO_4^{3-}] = [AsO_3^{3-}] = 1$ M

Ở pH = 8: $E_0' = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg[H^+]^2$

$\rightarrow E_0' = 0,57 + \frac{0,0592}{2} (-8 \times 2) = + 0,098$ V.

Như vậy khi pH càng tăng thì thế chuẩn biểu kiến càng giảm, nghĩa là khả năng khử của dạng AsO_3^{3-} càng tăng. Chính vì vậy, ở môi trường pH = 8 ion AsO_3^{3-} có thể khử được iod, phản ứng có chiều ngược lại với phản ứng ở pH = 0: $AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$

8.2. CHUẨN ĐỘ OXY HÓA – KHỬ

8.2.1. Nguyên tắc

Các phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử là phương pháp phân tích thể tích, phản ứng hóa học xảy ra trong quá trình chuẩn độ là phản ứng oxy hóa – khử.

Một số chất không có tính oxy hóa hoặc khử nhưng có khả năng phản ứng hoàn toàn với chất oxy hóa hay khử (thường tạo thành chất kết tủa hoặc phức chất) cũng có thể định lượng bằng phương pháp oxy hóa – khử theo kỹ thuật chuẩn độ gián tiếp.

❖ ***Yêu cầu của phản ứng oxy hóa – khử dùng trong phân tích thể tích***

Trong thực tế số các phản ứng oxy hóa – khử là rất phong phú nhưng do tính phức tạp của phản ứng oxy hóa – khử mà số phản ứng

được sử dụng trong phân tích thể tích tương đối hạn chế. Bởi vì các phản ứng đó phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

- Phản ứng xảy ra theo chiều hướng định trước, không có phản ứng phụ.

- Phản ứng phải thực tế hoàn toàn và có tính chọn lọc cao.

- Phản ứng xảy ra phải theo đúng hệ số tỷ lệ.

- Tốc độ phản ứng xảy ra phải đủ nhanh.

- Phản ứng xảy ra phải có khả năng xác định được điểm tương đương.

- Phải chọn được chỉ thị phát hiện điểm tương đương cho phản ứng.

Chiều của một phản ứng oxy hóa – khử được dự báo dựa vào thế oxy hóa – khử tiêu chuẩn. Trong cân bằng phản ứng oxy hóa – khử đã đưa ra trị số ΔE_0 tối thiểu của 2 cặp oxy hóa – khử liên hợp để cho phản ứng xảy ra. Tuy nhiên trị số ΔE^0 chỉ cho ta biết khả năng xảy ra phản ứng, còn thực tế phản ứng có xảy ra hay không, tốc độ nhanh hay chậm phụ thuộc vào cả bản chất hóa học của chúng cũng như điều kiện cụ thể của phản ứng. Thường các phản ứng oxy hóa – khử là một quá trình phức tạp xảy ra qua nhiều giai đoạn trung gian, nên tốc độ phản ứng nhiều khi không đáp ứng được yêu cầu định lượng. Trong những trường hợp này để làm tăng tốc độ phản ứng có thể thực hiện một số biện pháp sau:

- Tăng nhiệt độ: Khi nhiệt độ tăng, thường thì tốc độ phản ứng tăng theo. Đối với hệ đồng thể, khi nhiệt độ tăng 10^0C, tốc độ phản ứng tăng lên khoảng 2 – 3 lần. Ví dụ phản ứng giữa dung dịch $KMnO_4$ với $H_2C_2O_4$ xảy ra chậm ở nhiệt độ thường, khi đun nóng, phản ứng xảy ra khá nhanh. Nhưng có trường hợp không thể dùng nhiệt độ để làm tăng tốc độ phản ứng, vì tăng nhiệt độ sẽ làm bay hơi chất phản ứng, tạo phản ứng oxy hóa do oxy không khí.

- Tăng nồng độ: Trong một số trường hợp, người ta tăng nồng độ thuốc thử để làm tăng tốc độ phản ứng và hay sử dụng kỹ thuật chuẩn độ ngược để xác định nồng độ.

- Dùng chất xúc tác: các phản ứng oxy hóa – khử xảy ra qua nhiều giai đoạn trung gian. Chất xúc tác thường làm tăng tốc độ phản ứng của giai đoạn trung gian này. Ví dụ I^- được dùng làm xúc tác cho phản ứng oxy hóa $S_2O_3^{2-}$bằng H_2O_2.

Có những phản ứng mà sản phẩm tạo thành đóng vai trò xúc tác cho chính phản ứng đó.

8.2.2. Xác định thế tại điểm tương đương

Xác định thế tại điểm tương đương trong chuẩn độ oxy hóa - khử dựa vào nồng độ của dạng oxy hóa và dạng khử của tất cả các chất liên quan. Xét phản ứng chuẩn độ và các bán phản ứng:

$$A_{ox} + B_{red} \rightleftharpoons A_{red} + B_{ox}$$

$$A_{ox} - ae \rightleftharpoons A_{red}$$

$$B_{ox} - be \rightleftharpoons B_{red}$$

Tại điểm tương đương, thế của hệ oxy hóa - khử (E_{eq}) trong phép chuẩn độ phụ thuộc vào cả hai bán phản ứng.

Vì E phụ thuộc vào nồng độ nên ta có:

$$E_{eq} = E^0_{A_{ox}/A_{red}} - \frac{0,0592}{a} \log \frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]} \quad (8.5)$$

$$E_{eq} = E^0_{B_{ox}/B_{red}} - \frac{0,0592}{b} \log \frac{[B_{red}]}{[B_{ox}]} \quad (8.6)$$

Nhân hai vế phương trình (8.5) cho a và (8.6) cho b sau đó cộng hai phương trình lại ta có:

$$aE_{eq} + bE_{eq} = aE^0_{A_{ox}/A_{red}} + bE^0_{B_{ox}/B_{red}} - 0,0592\log \frac{[A_{ox}][B_{ox}]}{[A_{red}][B_{red}]} \quad (8.7)$$

Vì tại điểm tương đương $A_{red} = B_{ox}$ và $B_{red} = A_{ox}$, nên có thể giản ước thành:

$$E_{eq} = \frac{aE^0_{A_{ox}/A_{red}} + bE^0_{B_{ox}/B_{red}}}{a+b} \quad (8.8)$$

Phương trình trên chỉ đúng khi A_{red}, A_{ox} và B_{red}, B_{ox} liên quan trong phản ứng.

Ví dụ 8.8

Viết phương trình tính thế tại điểm tương đương trong phản ứng chuẩn độ oxy hóa - khử sau:

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Giải

Ta có:

$$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$Ce^{4+} + 1e \rightleftharpoons Ce^{3+}$$

Tại điểm tương đương, thế của hệ oxy hóa - khử (E_{eq}) trong phép chuẩn độ Fe^{2+} bằng Ce^{4+} được tính cho cả hai bán phản ứng:

$$E_{eq} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0,0592}{1}\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E_{eq} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \frac{0,0592}{1}\log\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Cộng hai phương trình trên lại với nhau ta được:

$$2E_{eq} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0,0592\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Tại điểm tương đương thì:

$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$ và $[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$ nên

$$E_{eq} = \frac{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{2} = \frac{0,767 + 1,70}{2} = 1,23V$$

Đối với một hệ phức tạp, xác định E_{eq} sẽ trở nên phức tạp hơn. Trường hợp có ion H^+ tham gia vào phản ứng, thì nồng độ H^+ sẽ được tính đến trong phản ứng.

Ví dụ 8.9

Viết phương trình tính thế tại điểm tương đương trong phản ứng chuẩn độ oxy hóa – khử sau:

$$U^{4+} + 2Ce^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2Ce^{3+} + 4H^+$$

Giải

Ta có:

$$Ce^{4+} + 1e \rightleftharpoons Ce^{3+}$$

$$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$$

Thế oxy hóa – khử tại điểm tương đương của các bán phản ứng là:

$$E_{eq} = E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} - \frac{0,0592}{2}\log\frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$

$$E_{eq} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0,0592\log\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Cộng hai phương trình trên ta được:

$$3E_{eq} = 2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0,0592\log\frac{[U^{4+}][Ce^{3+}]}{[UO_2^{2+}][Ce^{4+}][H^+]^4} \quad (8.9)$$

Tại điểm tương đương ta có:

$[U^{4+}] = [Ce^{4+}]/2$

Và $[UO_2^{2+}] = [Ce^{3+}]/2$

Thay vào phương trình (8.9) ta được:

$$E_{eq} = \frac{2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{3} - \frac{0,0592}{3}\log\frac{2[Ce^{3+}][Ce^{4+}]}{2[Ce^{3+}][Ce^{4+}][H^+]^4}$$

$$E_{eq} = \frac{2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{3} - \frac{0,0592}{3}\log\frac{1}{[H^+]^4}$$

8.3. ĐƯỜNG CHUẨN ĐỘ CỦA PHƯƠNG PHÁP OXY HÓA – KHỬ

Tương tự như trong chuẩn độ acid – base, trong quá trình chuẩn độ oxy hóa – khử, nồng độ của thuốc thử và của chất cần xác định luôn luôn thay đổi. Điều đó dẫn đến thế của hệ (E) cũng thay đổi. Nếu biểu diễn các giá trị thế oxy hóa – khử của dung dịch ứng với các thời điểm khác nhau trong quá trình chuẩn độ lên đồ thị ta sẽ nhận được đường cong chuẩn độ giống với đường cong nhận được trong phương pháp trung hòa.

Khi cho một thể tích xác định dung dịch chuẩn của chất oxy hóa hoặc khử vào dung dịch cần chuẩn độ (chứa chất khử hoặc chất oxy hóa), thì xảy ra phản ứng oxy hóa – khử. Phản ứng này làm thay đổi nồng độ của các chất phản ứng sao cho khi cân bằng, thế oxy hóa của hai cặp oxy hóa – khử trở nên bằng nhau tại mọi thời điểm của đường cong. Để tính thế tại các thời điểm chuẩn độ có thể sử dụng phương trình Nernst áp dụng cho các hệ oxy hóa – khử bất kỳ tham gia phản ứng chuẩn độ.

$$aOx_1 + bRed_2 \rightleftharpoons cRed_1 + dOx_2$$

Như vậy trong quá trình chuẩn độ, trong dung dịch luôn tồn tại hai cặp oxy hóa – khử liên hợp Ox_1/Red_1 và Ox_2/Red_2. Việc xây dựng đường cong chuẩn độ trong phương pháp oxy hóa – khử cũng được chia thành ba vùng:

- Vùng trước điểm tương đương.
- Vùng tại điểm tương đương.
- Vùng sau điểm tương đương.

Ngoại trừ điểm đầu khi chưa chuẩn độ, trong dung dịch chỉ tồn tại một cặp oxy hóa – khử của dung dịch cần xác định, còn ở mọi thời điểm

của phép chuẩn độ trong dung dịch đều tồn tại hai cặp oxy hóa – khử: một của chất phân tích, một của thuốc thử.

Tuy nhiên:

* Trước điểm tương đương: do nồng độ chất phân tích còn dư so với nồng độ của thuốc thử, vì vậy cặp oxy hóa – khử của chất phân tích là cặp điện hoạt (tức là việc tính thế tại thời điểm này dựa vào cặp oxy hóa khử của chất phân tích).

* Tại điểm tương đương: khi mà cả nồng độ của chất phân tích và thuốc thử đều rất bé, việc tính thế dựa vào sự tổ hợp các biểu thức tính thế cho cả hai cặp oxy hóa – khử của thuốc thử và của chất phân tích. Giá trị này là giá trị lý thuyết, bởi vì ở thời điểm này cả hai cặp đều là không điện hoạt và thế ở đây là thế "hỗn hợp".

* Sau điểm tương đương: khi nồng độ của chất phân tích là vô cùng bé và lúc này đã cho dư thuốc thử do đó thế điện cực được tính theo cặp oxy hóa – khử của thuốc thử.

Dựa vào đặc điểm của phản ứng oxy hóa – khử mà người ta chia hai trường hợp.

8.3.1. Trường hợp khi số electron trao đổi trong các bán phản ứng oxy hóa và khử là bằng nhau

Xây dựng đường cong chuẩn độ 50,00ml dung dịch Fe^{2+} 0,100M bằng dung dịch Ce^{4+} 0,100M trong môi trường acid $HClO_4$ 1,0M.

Thế oxy hóa khử của hai bán phản ứng (Phụ lục 1) là:

$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $\quad E^0 = 0{,}767V$ (trong $HClO_4$ 1,0 M)

$Ce^{4+} + 1e \rightleftharpoons Ce^{3+}$ $\quad E^0 = 1{,}70V$ (trong $HClO_4$ 1,0 M)

8.3.1.1. Khảo sát sự biến thiên của thế oxy hóa – khử trong quá trình chuẩn độ

Phản ứng chuẩn độ:

$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$

Hằng số cân bằng của phản ứng chuẩn độ khá lớn (khoảng 6.10^{15}), xem như phản ứng chuẩn độ xảy ra hoàn toàn.

Đầu tiên, chúng ta tính thể tích Ce^{4+} cần để phản ứng với Fe^{2+} để đạt đến điểm tương đương.

Số mol Fe^{2+} = Số mol Ce^{4+}

$$V_{Ce} = \frac{(0{,}100M)(50{,}00ml)}{0{,}100M} = 50{,}0\ ml$$

Trước điểm tương đương:

Trong dung dịch có dư chất phân tích, vì vậy điện thế tại thời điểm này tính theo thế của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}.

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0{,}0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 0{,}767 - 0{,}0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \quad (8.10)$$

Trong đó: $[Fe^{2+}] = \frac{\text{Số mol của } Fe^{2+} \text{ chưa phản ứng}}{\text{tổng thể tích}}$

$[Fe^{3+}] = \frac{\text{Số mol } Ce^{4+} \text{ thêm vào}}{\text{tổng thể tích}}$

- Giả sử sau khi thêm 5,0 ml (hay 10% dd chuẩn) dd Ce^{4+} 0,100M thì:

$$[Fe^{2+}] = \frac{(50{,}00 \text{ ml})(0{,}100 \text{ M}) - (5{,}00 \text{ ml})(0{,}1000 \text{ M})}{50{,}00 \text{ ml} + 5{,}00 \text{ ml}} = 8{,}18.10^{-2}\text{M}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{(5{,}00\ mL)(0{,}1000\ M)}{50{,}00\ mL + 5{,}00\ mL} = 9{,}09.10^{-3}\text{M}$$

Thay các giá trị nồng độ của Fe^{2+} và Fe^{3+} vào phương trình (8.10) ta có:

$$E = 0{,}767 - 0{,}0592\log \frac{8{,}18.10^{-2}}{9{,}09.10^{-3}} = 0{,}71 \text{ V}$$

- Giả sử sau khi cho 25,00 ml (hay 50%) dd Ce^{4+} 0,100 M thì:

$$[Fe^{2+}] = \frac{(50{,}00 \text{ ml})(0{,}100 \text{ M}) - (25{,}00 \text{ ml})(0{,}1000 \text{ M})}{50{,}00\text{ml} + 25{,}00 \text{ ml}} = 3{,}33.10^{-2}\text{M}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{(25{,}00\ mL)(0{,}1000\ M)}{50{,}00\ mL + 25{,}00\ mL} = 3{,}33.10^{-2}\text{M}$$

Thay các giá trị nồng độ của Fe^{2+} và Fe^{3+} vào phương trình (8.10) ta có:

$$E = 0{,}767 - 0{,}0592\log \frac{3{,}33.10^{-2}}{3{,}33.10^{-2}} = 0{,}767 \text{ V}$$

Từ kết quả cho thấy, tại điểm chuẩn độ được một nửa, thế của dung dịch bằng thế tiêu chuẩn của cặp chất phân tích.

Tính toán tương tự cho các thể tích thêm vào của Ce^{4+}.

(2) Tại điểm tương đương:

Tức là khi đã cho đủ 100% lượng Ce^{4+} vào dung dịch Fe^{2+} 0,100 M thì toàn bộ Fe^{2+} thành Fe^{3+} và toàn bộ Ce^{4+} thành Ce^{3+}. Thế của dung dịch được tính bằng cách kết hợp thế của hai bán phản ứng:

$$E_{eq} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0{,}0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E_{eq} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0{,}0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Như đã chứng minh ở ví dụ 8.8. Tại điểm tương đương ta có:

$$E_{eq} = \frac{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{2} = \frac{0{,}767 + 1{,}70}{2} = 1{,}23V$$

(3) Sau điểm tương đương:

Khi dung dịch đã có dư thuốc thử và vì vậy điện thế tại thời điểm này tính theo E của cặp Ce^{4+}/Ce^{3+}.

$$E = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0{,}0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Hay $E = 1{,}70 - 0{,}0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$ (8.11)

Giả sử sau khi thêm 50,5 ml thuốc thử, nồng độ của Ce^{4+} và Ce^{3+} lần lượt là :

$$[Ce^{3+}] = \frac{\text{số mol của } Fe^{2+}}{\text{tổng thể tích}} = \frac{50{,}00 \text{ ml} \times 0{,}100 \text{ M}}{50{,}0 \text{ ml} + 50{,}5 \text{ ml}} = 4{,}98.10^{-2} \text{ M}$$

$$[Ce^{4+}] = \frac{\text{số mol } Ce^{4+} \text{ dư}}{\text{tổng thể tích}}$$

$$= \frac{(50{,}5{,}00 \text{ ml} \times 0{,}1000 \text{ M}) - (50{,}00 \text{ ml} \times 0{,}100 \text{ M})}{50 \text{ ml} + 50{,}5 \text{ ml}} = 4{,}98.10^{-4} \text{M}$$

Thay các giá trị nồng độ của Ce^{3+} và Ce^{4+} vào phương trình (8.11) ta có:

$$E = 1{,}70 - 0{,}0592 \log \frac{4{,}98.10^{-2} \text{M}}{4{,}98.10^{-4} \text{M}} = 1{,}58 \text{ V}$$

Giả sử sau khi thêm 60,0 ml thuốc thử, nồng độ của Ce^{4+} và Ce^{3+} lần lượt là :

$$[Ce^{3+}] = \frac{\text{số mol của } Fe^{2+}}{\text{tổng thể tích}} = \frac{50{,}00 \text{ ml} \times 0{,}100 \text{ M}}{50 \text{ ml} + 60 \text{ ml}} = 4{,}55.10^{-2} \text{ M}$$

$$[Ce^{4+}] = \frac{\text{số mol } Ce^{4+} \text{ dư}}{\text{tổng thể tích}}$$

$$= \frac{(60{,}00 \text{ ml} \times 0{,}1000 \text{ M}) - (50{,}00 \text{ ml} \times 0{,}100 \text{ M})}{50 \text{ ml} + 60 \text{ ml}} = 9{,}09.10^{-3} \text{M}$$

Thay các giá trị nồng độ của Ce^{3+} và Ce^{4+} vào phương trình (8.11) ta có:

$$E = 1{,}70 - 0{,}0592 \log \frac{4{,}55.10^{-2} \text{M}}{9{,}09.10^{-3} \text{M}} = 1{,}66V$$

Tính toán tương tự cho các thể tích Ce^{4+} cho vào khác.

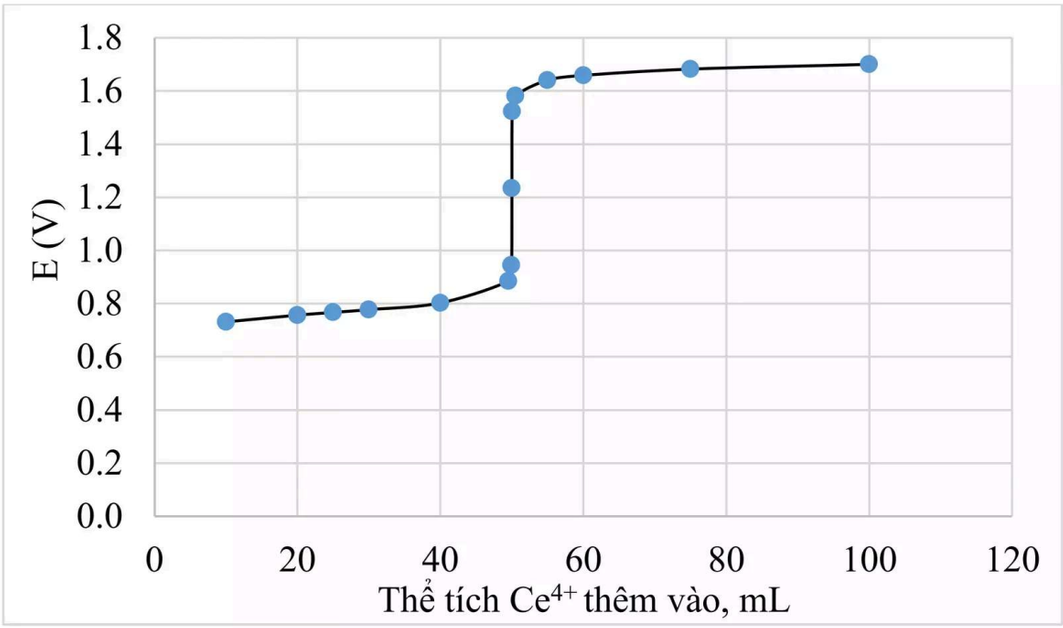
Các kết quả tính toán được tổng hợp ở Bảng 8.1.

***Bảng 8.1**: Biến thiên thế E trong quá trình chuẩn độ*

% Ce^{4+} cho vào	Thể tích Ce^{4+} cho vào, ml	E (V)	Ghi chú
10	5,00	0,71	
20	10,00	0,73	
40	20,00	0,76	
50	25,00	0,767	
60	30,00	0,78	
80	40,00	0,80	
99	49,50	0,89	
99,9	49,95	0,94	
100	50,00	1,23	Bước nhảy thế
101,1	50,05	1,52	
101	50,50	1,58	
110	55,00	1,64	
120	60,00	1,66	
150	75,00	1,68	
200	100	1,70	

8.3.1.2. Đường biểu diễn chuẩn độ

Đường cong biểu diễn định phân 50,00 ml dung dịch Fe^{2+} 0,100 M bằng dung dịch Ce^{4+} 0,100 M trong môi trường acid $HClO_4$ 1,0 M được trình bày ở Hình 8.1.



***Hình 8.1**: Đường định phân 50,00 ml dung dịch Fe^{2+} 0,100 M bằng dung dịch Ce^{4+} 0,100 M trong môi trường acid $HClO_4$ 1,0 M*

8.3.1.3. Nhận xét

- Đường chuẩn độ có dạng đối xứng qua điểm tương đương.

- Tương tự như phương pháp trung hòa, khi thừa 0,1% Fe^{2+} đến lúc thừa 0,1% Ce^{4+} đường định phân có dạng như gần thẳng đứng, E thay đổi đột ngột từ 0,94 V đến 1,52V tức là ở đây có bước nhảy thế trên đường định phân. Ngoài khoảng đó ra thì E biến đổi từ từ.

- Từ cách tính E ở đầu và cuối bước nhảy, trong trường hợp chung người ta nhận thấy rằng ΔE^0 của 2 cặp oxy hóa - khử càng lớn thì bước nhảy E càng dài.

- Khác với phương pháp trung hòa, đường định phân trong trường hợp này không phụ thuộc vào sự pha loãng dung dịch với điều kiện giá trị pH của môi trường không đổi, hệ số của hai dạng oxy hóa – khử của 2 cặp bằng nhau, trái lại nếu hệ số của hai dạng oxy hóa – khử của 2 cặp khác nhau thì sự pha loãng của dung dịch có ảnh hưởng đến độ dài của bước nhảy.

8.3.2. Trường hợp số electron trao đổi trong các bán phản ứng oxy hóa và khử là khác nhau

Xét trường hợp định phân 50,0 ml Fe^{2+} 0,0500 M bằng MnO_4^- 0,0100 M trong môi trường H_2SO_4 với giả thiết $[H^+]$ = 1,0 M được giữ không đổi trong quá trình định phân.

Phản ứng chuẩn độ:

$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$

Thế khử tiêu chuẩn (Phụ lục 1) của các bán phản ứng đối với chất phân tích và chất chuẩn là:

$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $\quad E^0 = +0{,}680$ V

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ $\quad E^0 = +1{,}510$ V

Trước điểm tương đương: Thế của dung dịch tính theo thế của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} (cũng tương tự như trường hợp không có sự tham gia của môi trường).

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0{,}0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

Hay $$E = 0{,}68 - 0{,}0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \qquad (8.12)$$

- Giả sử sau khi thêm 10,0 ml (hay 20% dung dịch chuẩn) dung dịch MnO_4^- 0,0100M thì:

$$[Fe^{2+}] = \frac{(50{,}0\text{ ml})(0{,}0500\text{ M}) - (5)(10{,}0\text{ ml})(0{,}0100\text{ M})}{50{,}0\text{ ml} + 10{,}0\text{ ml}} = 3{,}33.10^{-2}\text{M}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{(5)(10{,}0\text{ mL})(0{,}0100\text{ M})}{50{,}0\text{ mL} + 10{,}0\text{ mL}} = 8{,}33.10^{-3}\text{M}$$

Thay các giá trị nồng độ của Fe^{2+} và Fe^{3+} vào phương trình (8.12) ta có:

$$E = 0{,}68 - 0{,}0592\log \frac{3{,}33.10^{-2}}{8{,}33.10^{-3}} = 0{,}66\text{ V}$$

- Giả sử sau khi thêm 25,0 ml (hay 50% dung dịch chuẩn) dung dịch MnO_4^- 0,0100M thì:

$$[Fe^{2+}] = \frac{(50{,}0\text{ ml})(0{,}0500\text{ M}) - (5)(25{,}0\text{ ml})(0{,}0100\text{ M})}{50{,}0\text{ ml} + 25{,}0\text{ ml}} = 1{,}67.10^{-2}\text{M}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{(5)(25{,}0\text{ mL})(0{,}0100\text{ M})}{50{,}0\text{ mL} + 25{,}0\text{ mL}} = 1{,}67.10^{-2}\text{M}$$

Thay các giá trị nồng độ của Fe^{2+} và Fe^{3+} vào phương trình (8.12) ta có:

$$E = 0{,}68 - 0{,}0592\log \frac{1{,}67.10^{-2}}{1{,}67.10^{-2}} = 0{,}68\text{ V}$$

Từ kết quả cho thấy, tương tự trường hợp định số e cho bằng số e nhận, tại điểm chuẩn độ được một nửa, thế của dung dịch bằng thế tiêu chuẩn của cặp chất phân tích.

Tại điểm tương đương

$$E_{eq} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E_{eq} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \frac{0,0592}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

Tại điểm tương đương ta có :

$[Fe^{2+}] = 5 \times [MnO_4^-]$ và $[Fe^{3+}] = 5 \times [Mn^{2+}]$

Cộng hai phương trình trên và sắp xếp lại ta được:

$$E_{eq} = \frac{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}}{6} - \frac{0,0592}{6} \log \frac{5[MnO_4^-][Mn^{2+}]}{5[Mn^{2+}][MnO_4^-][H^+]^8}$$

$$E_{eq} = \frac{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}}{6} - \frac{0,0592}{6} \log \frac{1}{[H^+]^8} \qquad (8.13)$$

Như vậy, E_{eq} phụ thuộc vào nồng độ H^+. Điều này giải thích trong phản ứng oxy hóa - khử thường sử dụng trong môi trường acid nồng độ H^+ bằng 1M và giữ không đổi trong quá trình định phân.

Thay các giá trị thế oxy hóa – khử và nồng độ H^+ bằng 1M ta có:

$$E_{eq} = \frac{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}}{6} = \frac{0,68 + 5 \times 1,51}{6} = 1,37 \text{ V}$$

Sau điểm tương đương: Thế của dung dịch được tính theo thế của cặp MnO_4^-/Mn^{2+}.

$$E = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \frac{0,0592}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

Hay : $E = 1,51 - \frac{0,0592}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]}$ (vì $[H^+] = 1,0$ M) (8.14)

Trong đó $[MnO_4^-]$ là lượng dư trong dung dịch, $[Mn^{2+}]$ là lượng được tạo ra trong quá trình chuẩn độ.

- Giả sử sau khi thêm 50,5 ml (hay 101% dung dịch chuẩn) dung dịch MnO_4^- 0,0100M thì:

$$[MnO_4^-] = \frac{0,5 \text{ mL} \times 0,0100 \text{ M}}{50,0 \text{ mL} + 50,5 \text{ mL}} = 5,00.10^{-6}\text{M}$$

$$[Mn^{2+}] = \frac{1}{5} \times \frac{50,0 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ M}}{50,0 \text{ mL} + 50,5 \text{ mL}} = 0,12\text{M}$$

Thay các giá trị nồng độ vào (8.14) ta có:

$$E = 1,51 - \frac{0,0592}{5} \log \frac{0,12}{5,00.10^{-6}} = 1,47 \text{ V}$$

- Giả sử sau khi thêm 55,0 ml (hay 110% dung dịch chuẩn) dung dịch MnO_4^- 0,0100M thì:

$$[MnO_4^-] = \frac{5{,}0\ mL \times 0{,}0100\ M}{50{,}0\ mL + 55{,}0\ mL} = 4{,}76.10^{-4} M$$

$$[Mn^{2+}] = \frac{1}{5} \times \frac{50{,}0\ mL \times 0{,}0500\ M}{50{,}0\ mL + 55{,}0\ mL} = 1{,}19.10^{-1} M$$

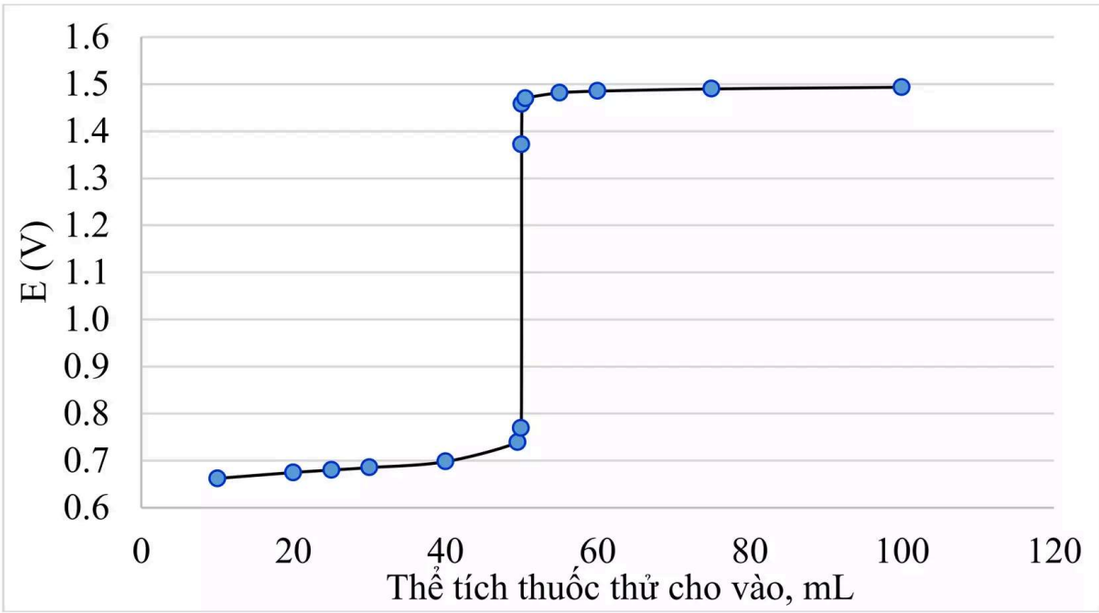
Thay các giá trị nồng độ vào (8.14) ta có:

$$E = 1{,}51 - \frac{0{,}0592}{5} \log \frac{1{,}19.10^{-1}}{4{,}76.10^{-4}} = 1{,}48\ V$$

Các kết quả tính toán được trình bày ở Bảng 8.2. Đường cong định phân trình bày ở hình 8.2.

Bảng 8.2: *Giá trị thế oxy hóa khử tại các thời điểm chuẩn độ*

% MnO_4^- cho vào	Thể tích MnO_4^- cho vào, ml	E (V)	Ghi chú
20	10	0,66	
40	20	0,67	
50	25	0,68	
60	30	0,69	
80	40	0,70	
99	49,5	0,74	
99,9	49,95	0,77	Bước nhảy thế
100	50	1,37	
100,1	50,05	1,46	
101	50,5	1,47	
110	55	1,48	
120	60	1,49	
150	75	1,49	



Hình 8.2: *Đường định phân 50,0 ml Fe^{2+} 0,0500 M bằng MnO_4^- 0,0100 M trong môi trường H_2SO_4 với giả thiết $[H^+] = 1,0$ M*

Nhận thấy, đường chuẩn độ không đối xứng qua điểm tương đương.

8.4. CHỈ THỊ SỬ DỤNG TRONG PHẢN ỨNG OXY HÓA – KHỬ

Để nhận biết điểm cuối trong chuẩn độ oxy hóa - khử có thể sử dụng một số cách sau đây:

1. Phương pháp đo điện hóa học (dòng hoặc thế): phương pháp này theo dõi sự thay đổi thế (hoặc dòng) trong quá trình chuẩn độ để xác định điểm kết thúc phản ứng. Nội dung chi tiết được trình bày trong học phần hóa phân tích công cụ.

2. Chất oxy hóa hoặc chất khử tham gia vào phản ứng chuẩn độ có màu. Ví dụ, trong phép chuẩn độ các chất khử với dung dịch kalypemanganate ($KMnO_4$), thường không đưa chỉ thị từ ngoài vào vì chính lượng dư rất ít của ion MnO_4^- sau điểm tương đương đã làm cho cả dung dịch có màu tím hồng rõ rệt. Loại phản ứng này người ta gọi là phản ứng tự chỉ thị.

MnO_4^-	+	$C_2O_4^{2-}$	$\rightleftharpoons$	Mn^{2+} + CO_2	+ H_2O
Tím		Không màu		Không màu	

3. Chất chỉ thị đặc biệt tạo với chất oxy hóa hoặc chất khử trong phản ứng chuẩn độ một màu đặc trưng. Ví dụ hồ tinh bột (HTB) trong phương pháp đo iod, HTB là chất chỉ thị để nhận ra iod khi có một lượng nhỏ iod trong dung dịch, do HTB tạo được phức màu xanh với I_2 hoặc dung dịch sẽ mất màu xanh khi iod bị tác dụng hết.

Hay ion SCN^- là chỉ thị trong phép chuẩn độ Fe, vì chỉ thị này tạo được với Fe^{3+} phức màu đỏ.

4. Chất chỉ thị oxy hóa khử là chỉ thị có màu biến đổi theo thế oxy hóa – khử của hệ. Các chất chỉ thị oxy hóa – khử loại này là các chất không tham gia vào phản ứng chuẩn độ oxy hóa – khử, nhưng chuyển màu, là do khi thêm chỉ thị loại này vào dung dịch phân tích thì màu của chỉ thị sẽ thay đổi tùy thuộc vào thế điện hóa của dung dịch. Bảng 8.3 thống kê một số chỉ thị oxy hóa – khử với thế chuẩn E^0 của chúng.

Dưới đây trình bày cách nhận biết điểm kết thúc của phản ứng chuẩn độ oxy hóa - khử bằng chất chỉ thị oxy hóa – khử.

Một chất chỉ thị oxy hóa – khử phải đáp ứng:

Thay đổi màu tức thời và có thể càng thuận nghịch càng tốt (điều kiện này khó thực hiện được vì ít có phản ứng oxy hóa – khử nào xảy ra nhanh và thuận nghịch).

- Đủ độ nhạy: để có thể sử dụng một lượng chỉ thị nhỏ mà không kể đến sai số do lượng dung dịch chỉ thị oxy hóa hay khử đã được tiêu thụ để xác định sự thay đổi của màu sắc.

Để chọn chỉ thị cho một phép chuẩn độ, chỉ thị sẽ chọn thường có thế chuẩn gần với thế chuẩn tại điểm tương đương của phản ứng oxy hóa – khử.

Khoảng đổi màu của chỉ thị oxy hóa – khử

Ta có thể biểu diễn tổng quát loại chỉ thị oxy hóa – khử này dưới dạng Ind_{ox} (chỉ thị dạng oxy hóa), Ind_{red} (chỉ thị dạng khử) và phản ứng oxy hóa – khử của chỉ thị là phản ứng thuận nghịch:

$$Ind_{ox} + ne \rightleftharpoons Ind_{red}$$

Ind_{ox} có màu khác với màu dạng Ind_{kh}. Màu của dung dịch chuẩn độ khi có chỉ thị oxy hóa – khử phụ thuộc tỷ số nồng độ của hai dạng $[Ind_{ox}]/[Ind_{kh}]$ mà tỷ số này phụ thuộc vào phương trình Nernst:

$$E = E^0_{Ind} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[Ind_{red}]}{[Ind_{ox}]}$$

***Bảng 8.3**: Một số chất chỉ thị oxy hóa – khử thường gặp*

STT	Chất chỉ thị	E^0	Màu của dạng		Điều kiện
			Oxy hóa	Khử	
1	2,2 dipiridyl (phức	+1,33	Không	Vàng	Trong HNO_3 1M

	với Ru)		màu		
2	0-nitrophenantrolin+ $FeSO_4$	+1,25	Xanh nhạt	Đỏ	Trong H_2SO_4 1N
3	2,2 dipiridyl (phức với Fe^{2+})	+1,14	Xanh nhạt	Đỏ	Trong H_2SO_4 1N
4	Xylenol xanh BC	+1,09	Đỏ	Vàng	1% trong etanol
5	Acid phenylantranilic	+1,08	Tím đỏ	Không màu	0,1g chỉ thị trong 100ml Na_2CO_3 0,2% đun nóng
6	Feroin	+1,06	Xanh nhạt	Đỏ	1,63g chỉ thị + 0,7g $FeSO_4$ trong 100ml nước
7	p-Nitrophenylamin	+1,06	Tím	Không màu	1% trong etanol 96%
8	Natri diphenylaminsunfonate	+0,84	Tím	Không màu	0,1% trong nước
9	Diphenylamin	+0,76	Xanh tím	Không màu	0,1% trong H_2SO_4 đun nóng
10	Methylene xanh	+0,36	Xanh da trời	Không màu	0,2g chỉ thị trong 100ml nước

Nếu cường độ màu của hai dạng xấp xỉ như nhau thì thực tế khoảng chuyển màu của chất chỉ thị nằm trong khu vực có tỷ số nồng độ $[Ind_{ox}]/[Ind_{red}]$ dao động từ 1/10 đến 10 tức là trong phạm vi đó mắt thường chúng ta rất khó phân biệt.

Như vậy, khoảng đổi màu của chỉ thị nằm trong giới hạn:

$$E_{\text{đổi màu}} \approx E^0_{Ind} \pm \frac{0,0592}{n}$$

Hay khoảng giới hạn $E^0 - 0,0592/n \leq E \leq E^0 + 0,0592/n$ gọi là khoảng đổi màu của chất chỉ thị oxy hóa khử.

Vậy khoảng đổi màu của chất chỉ thị oxy hóa – khử là khoảng giá trị điện thế E mà trong khoảng đó khi E của dung dịch thay đổi thì màu của chất chỉ thị thay đổi (mắt ta có thể nhận thấy được).

Vì giá trị $\pm 0,059/n$ rất nhỏ nên khoảng đổi màu thực tế dao động rất gần với E^0 của chất chỉ thị, cho nên thường người ta chỉ quan tâm đến giá trị E^0 của chỉ thị.

Ví dụ: Chỉ thị diphenylamin là chất chỉ thị oxy hóa – khử

$Ind_{ox} + 2e \rightleftharpoons Ind_{red}$ $\quad E^0 = 0,76V$

Tím không màu

- Khoảng đổi màu sẽ là: $0,76 \pm \frac{0,0592}{2}$ điều đó có nghĩa là khi E > 0,79 dung dịch có màu tím. Điều kiện để chọn chỉ thị oxy hóa – khử cho phép chuẩn độ oxy hóa – khử là:

- Khoảng thế chuyển màu của chỉ thị nằm trong bước nhảy thế

- Hoặc ít nhất một dạng màu của chỉ thị phải nằm trong bước nhảy thế.

Chất chỉ thị oxy hóa – khử thường có nhược điểm là khi pH của dung dịch thay đổi, thì giá trị E thay đổi và chỉ thị sẽ đổi màu. Mặt khác sự thay đổi màu ở một số chỉ thị xảy ra chậm và thường là tạo nên những hợp chất trung gian.

8.5. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ OXY HÓA – KHỬ

Trong phương pháp chuẩn độ acid – base, thường có thể thay acid (hay base) mạnh này để định lượng một base (hay acid) khác. Nhưng trong chuẩn độ oxy hóa – khử, vì điện thế của các cặp oxy hóa – khử rất khác nhau, mỗi cặp khi phản ứng lại đòi hỏi một điều kiện nhất định. Do vậy, không thể thay thế tùy tiện chất oxy hóa (hoặc chất khử) này bằng một chất oxy hóa khác tương đương về mặt điện thế oxy hóa – khử.

Mặc dù các phản ứng oxy hóa – khử là rất phong phú nhưng do những yêu cầu nghiêm ngặt của các phản ứng dùng trong phương pháp phân tích thể tích, nên trong phương pháp định lượng oxy hóa – khử chỉ dùng hạn chế một số thuốc thử. Căn cứ vào thuốc thử đã dùng mà người ta phân loại thành các phương pháp cụ thể với tên gọi theo thuốc thử đó. Thông thường có các phương pháp sau: phương pháp pemanganate, phương pháp dicromate, phương pháp iod, phương pháp bromate, phương pháp brom, phương pháp đo đồng, phương pháp nitrit.

8.5.1. Phương pháp pemanganate

Là phương pháp định lượng dựa trên tác dụng oxy hóa của dung dịch $KMnO_4$ ở cả trong môi trường acid, trung tính và kiềm. Phương

pháp này cho phép xác định nhiều chất khử vô cơ và hữu cơ hoặc có thể xác định các chất oxy hóa bằng phương pháp gián tiếp.

Phương pháp pemanganate, dùng $KMnO_4$ làm chất chuẩn, thường thực hiện không cần chỉ thị.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

Tính chất oxy hóa của pemanganate: là chất oxy hóa mạnh. Sản phẩm của sự oxy hóa phụ thuộc vào môi trường.

- Trong môi trường acid mạnh: ion MnO_4^- bị khử thành Mn^{2+} không màu.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^0 = 1{,}51\ V$$

(Màu tím) (Không màu)

- Trong môi trường trung tính: Ion MnO_4^- bị khử thành Mn^{4+} (MnO_2)

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^- \quad E^0 = 0{,}588\ V$$

- Trong môi trường base kiềm: Ion MnO_4^- bị khử thành MnO_4^{2-}

$$MnO_4^- + 1e \rightleftharpoons MnO_4^{2-} \quad E_0 = 0{,}564\ V$$

Bởi vì trong phản ứng khử ion MnO_4^- có khả năng trao đổi với một số lớn electron ($n \leq 5e$) nên phản ứng khử ion MnO_4^- thường diễn ra qua các giai đoạn trung gian: Mn(VI), Mn(IV), Mn(III), Mn(II). Trong đó dạng Mn(III) là chất oxy hóa rất mạnh nhưng trạng thái này không bền.

Thế oxy hóa – khử của cặp MnO_4^-/Mn^{2+} (trong môi trường acid) lớn hơn thế oxy hóa – khử của cặp MnO_4^-/MnO_2 và MnO_4^-/MnO_4^{2-} rất nhiều. Mặt khác, sản phẩm oxy hóa trong môi trường acid là không màu nên dễ xác định điểm cuối chuẩn độ. Do vậy, trong thực tế, thường định lượng các chất khử bằng dung dịch $KMnO_4$ trong môi trường acid, với chỉ thị chính là giọt dư dung dịch chuẩn $KMnO_4$.

Điều chế dung dịch $KMnO_4$

Dung dịch $KMNO_4$ đặc, tinh khiết có độ bền khá cao nhưng dung dịch loãng lại có độ bền thấp. Do $KMnO_4$ là chất oxy hóa mạnh nên quá trình bảo quản phải hết sức cẩn thận, tránh bụi bặm, tránh ánh sáng, đặc biệt tránh sự có mặt của Mn^{2+} và MnO_2.

Vì những lý do đó nên dung dịch $KMnO_4$ tiêu chuẩn cần phải đòi hỏi thực hiện đúng các thao tác như sau:

- Không pha chế dung dịch từ lượng cân chính xác vì ngay cả $KMnO_4$ nguyên chất cũng chứa lượng vết MnO_2 là chất xúc tác cho quá

trình phân hủy MnO_4^-. Mặt khác trong nước cất bao giờ cũng có các chất khử có thể khử ion MnO_4^- thành MnO_2.

- Pha chế dung dịch có nồng độ gần đúng đi từ lượng cân bằng cách hòa tan $KMnO_4$ vào H_2O, đun sôi dung dịch một thời gian sau đó làm lạnh và lọc hết vết MnO_2 (bằng phễu thủy tinh, hoặc phễu cát) rồi bảo quản dung dịch trong bình thủy tinh màu nâu nút nhám.

- Chuẩn hóa dung dịch $KMnO_4$ bằng các chất gốc: $Na_2C_2O_4$, $H_2C_2O_4.2H_2O$ và một số chất khác. Thường chỉ thị là lượng dư rất bé $KMnO_4$ sau điểm tương đương.

Quá trình chuẩn độ cần chú ý một số nguyên nhân sau đây dễ dẫn đến sai số:

- Sự oxy hóa cảm ứng ion $C_2O_4^{2-}$ bởi không khí.

$$2C_2O_4^{2-} + O_2 + 2H^+ \rightleftharpoons 2H_2O + 4CO_2$$

(tuy nhiên do H_2O_2 cũng là chất khử nó sẽ bị MnO_4^- oxy hóa nên cũng bị tiêu thụ một số đương lượng gam MnO_4^- như $C_2O_4^{2-}$ nếu không có sự phân hủy H_2O_2)

- Sự phân hủy chậm $KMnO_4$ xảy ra khi đun nóng.

- Sự có mặt của HCl bị oxy hóa cảm ứng bởi ion MnO_4.

Một số ứng dụng: Nói chung phương pháp pemanganate được dùng để định lượng các chất khử, như:

+ Định lượng Fe^{2+}: Fe có trong tự nhiên thường tồn tại dạng Fe(III) hoặc Fe(II). Khi chuyển vào dung dịch thì sắt ở dưới dạng Fe^{3+} hoặc Fe^{2+} hoặc có mặt đồng thời cả Fe^{3+} và Fe^{2+} vì vậy phải khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} rồi chuẩn độ bằng dung dịch $KMnO_4$.

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

Để khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} có thể dùng kim loại đặc biệt thường dùng như $SnCl_2$, vì trong dung dịch nóng $SnCl_2$ khử hoàn toàn Fe^{3+} thành Fe^{2+}.

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Cần phải dùng dư $SnCl_2$ để khử hoàn toàn Fe^{3+} nên lượng dư $SnCl_2$ được oxy hóa bằng $HgCl_2$.

$$SnCl_2 + HgCl_2 \rightleftharpoons SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$

Tuy nhiên cần tránh dùng dư nhiều $SnCl_2$ vì nó có khả năng khử tiếp Hg_2Cl_2 thành Hg kim loại là chất phản ứng mạnh với MnO_4^-.

Trong phản ứng chuẩn độ Fe^{2+} bằng dung dịch MnO_4^- người ta dùng H_2SO_4 và có mặt chất bảo vệ gồm $MnSO_4 + H_2SO_4 + H_3PO_4$.

+ Định lượng H_2O_2.

Trong dung dịch acid, H_2O_2 khử MnO_4^-

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

Phản ứng xảy ra cũng có giai đoạn cảm ứng tương tự như phản ứng giữa MnO_4^- với $C_2O_4^{2-}$.

+ Định lượng nitrit: ion NO_2^- không tác dụng với MnO_4^- trong dung dịch trung tính hoặc kiềm. Chỉ trong dung dịch acid, đun nóng nó bị oxy hóa hoàn toàn.

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 5O_2 + 3H_2O$$

Do môi trường acid có khả năng tạo HNO_2 dễ bay hơi nên quá trình chuẩn độ sẽ thu được kết quả thấp và vì vậy phép tính thường có thể thực hành theo hai cách:

- Thêm chính xác từ từ dung dịch NO_2^- từ burette vào dung dịch MnO_4^- đã được oxy hóa cho đến khi mất màu dung dịch $KMnO_4$.

- Tốt hơn hết là cho dư dung dịch $KMnO_4$ vào dung dịch NO_2^- và sau đó chuẩn độ lượng dư $KMnO_4$ bằng phương pháp iod.

8.5.2. Phương pháp iod

8.5.2.1. Đặc điểm của phương pháp iod

Iod tự do cũng giống như các halogen khác có khả năng lấy electron của những chất dễ nhường (chất khử) và do đó nó là chất oxy hóa. Ion I^- dễ nhường electron cho những chất có khả năng nhận electron (chất oxy hóa), do đó nó là chất khử.

Cơ sở của phương pháp phân tích thể tích theo phương pháp iod là các quá trình oxy hóa – khử biến đổi iod tự do thành ion I^- và ngược lại.

$$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$$

Thế oxy hóa – khử tiêu chuẩn $E^0 = 0,54$ V (ở vào khoảng giữa của bảng thế oxy hóa – khử tiêu chuẩn)

- Những chất có $E^0 < 0,54$ V có thể bị oxy hóa bởi I_2 tự do.

- Những chất có $E^0 > 0,54$ V có thể bị khử bởi I^-.

Điều này cho phép sử dụng cả hai tính chất oxy hóa, khử của cặp $I_2/2I^-$ trong phân tích thể tích. Trong phương pháp iod, dung dịch I_2 (thực

chất là I_3^-) hoặc dung dịch I^- được làm dung dịch chuẩn để tiến hành chuẩn độ trực tiếp hay gián tiếp các chất khử và chất oxy hóa.

Trong phương pháp này có một chất hỗ trợ quan trọng là natri thiosunfate ($Na_2S_2O_3$), chỉ thị dùng trong phương pháp này là hồ tinh bột.

Do vậy, trong phương pháp iod phản ứng quan trọng nhất là phản ứng giữa iod và $Na_2S_2O_3$.

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Xác định chất khử:

Có thể xác định trực tiếp các chất khử bằng cách tác dụng với I_2. Nhận ra điểm tương đương bằng cách dùng hồ tinh bột, iod dư sẽ tạo với hồ tinh bột một chất có màu xanh đậm. Cần phải điều chế dung dịch tiêu chuẩn I_2 bằng cách hòa tan I_2 rắn trong dung dịch KI và như vậy dung dịch I_2 tồn tại dạng phức I_3^-.

$$I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$$

Ví dụ định lượng asen. Phương pháp này dựa trên việc chuẩn độ dung dịch asen(III) bằng iod với chỉ thị hồ tinh bột. Phản ứng tiến hành trong môi trường pH từ 4 – 9 thường dùng $NaHCO_3$.

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+$$

Vì hầu hết các phản ứng giữa I_2 với các chất khử xảy ra chậm nên phải tiến hành chuẩn độ ngược để xác định các chất khử.

Nguyên tắc:

$Kh_1 + I_2$ (dư chính xác) $\rightleftharpoons Ox_1 + 2I^-$

I_2(dư) $+ 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$

Phép chuẩn độ trực tiếp được dùng để định lượng các chất khử có thế nhỏ hơn so với thế của $E^0_{I_{2/2I^-}}$.

Xác định chất oxy hóa:

Thường dùng phương pháp thế để xác định các chất oxy hóa bằng phương pháp iod: Cho thừa KI vào chất oxy hóa cần định lượng ở môi trường acid, phản ứng sẽ giải phóng ra một lượng tương đương I_2. Lượng I_2 giải phóng ra được định lượng bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$.

$Ox_1 + 2I^-$ (dư) $\rightleftharpoons Kh_1 + I_2$

I_2(tạo ra) $+ 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$

Ví dụ định lượng Cu^{2+}: cho Cu^{2+} phản ứng với I^- dư. Phản ứng xảy ra thành I_2 và sau đó chuẩn độ I_2 bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$. Phản ứng xảy ra:

$$Cu^{2+} + 1e \rightleftharpoons Cu^{+}$$

$$2I^- - 2e \rightleftharpoons I_2$$

$$Cu^{+} + I^- \rightleftharpoons CuI$$

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

$$2Cu^{2+} + 5I^- \rightleftharpoons I_3^- + 2CuI\downarrow \quad K = 10^{10,7}$$

Hằng số cân bằng lớn, phản ứng thực tế xảy ra hoàn toàn. Một số yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng:

Độ acid: Nếu pH > 4 thì Cu^{2+} có khả năng tạo phức hidroxo, phản ứng xảy ra chậm, điểm cuối chuẩn độ không rõ, nếu pH < 5 thì xảy ra sự oxy hóa ion I^- bởi oxy không khí. Điều kiện pH tối ưu là 3.

- Kết tủa CuI có khả năng hấp thụ I_2 trên bề mặt, làm cho phản ứng của I_2 với $Na_2S_2O_3$ khó khăn và làm kết tủa có màu thẫm khó xác định điểm tương đương. Để hạn chế khả năng hấp thụ của CuI người ta đã cho thêm KSCN vào dung dịch chuẩn độ.

Xác định các acid:

Ngoài định lượng các chất oxy hóa và các chất khử, đôi khi còn dùng phương pháp iod để xác định acid. Nguyên tắc định lượng dựa trên phản ứng:

$$IO^{3-} + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$$

Phản ứng tiêu thụ H^+ và giải phóng một lượng tương đương I_2. Định lượng I_2 bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$ từ đó có thể suy ra lượng acid tham gia phản ứng.

8.5.2.2. Điều kiện tiến hành bằng phương pháp iod

(1) Phương pháp iod thường được tiến hành ở điều kiện thường, nhiệt độ thấp, vì khi nhiệt độ tăng, I_2 có thể bị thăng hoa và độ nhạy của hồ tinh bột giảm.

(2) Khi định lượng trực tiếp với I_2 cần thực hiện trong môi trường trung tính hoặc acid yếu. Ở môi trường kiềm mạnh và carbonate kim loại kiềm sẽ xảy ra phản ứng:

$$I_2 + 2OH^- \rightleftharpoons OI^- + I^- + H_2O$$

Trong môi trường acid mạnh xảy ra phản ứng:

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS_2O_3^-$$

$$HS_2O_3^- \rightarrow HSO_3^- + S\downarrow$$

(3) Nếu cần môi trường kiềm yếu có thể dùng $NaHCO_3$, không nên dùng NH_4OH vì có thể tạo thành I_3N là chất dễ gây nổ.

(4) Khi chuẩn độ I_2 bằng $Na_2S_2O_3$ cần phải cho hồ tinh bột vào lúc gần kết thúc định phân (tức là khi đó còn rất ít iod trong dung dịch, dung dịch có màu vàng nhạt). Nếu làm ngược lại, tinh bột sẽ hấp phụ một phần I_2 và nhả ra I_2 rất chậm. Mặt khác tinh bột còn có thể khử được một vài chất oxy hóa mạnh. Do đó định lượng sẽ có sai số dương lớn.

(5) Khi định lượng các chất oxy hóa bằng phương pháp iod, cần phải cho thừa KI để phản ứng giữa KI với chất oxy hóa xảy ra hoàn toàn. Mặt khác I_2 đã giải phóng sẽ dễ dàng hòa tan vào dung dịch nước có dư KI.

(6) Hỗn hợp định lượng cần hạn chế ánh sáng chiếu vào vì ánh sáng làm tăng tốc độ phản ứng oxy hóa I_2 bởi oxy không khí:

$$4I^- + O_2 + 4H^+ \rightleftharpoons 2I_2 + 2H_2O$$

Để xác định độ chuẩn của dung dịch I_2 người ta tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ với chỉ thị hồ tinh bột.

8.5.3. Phương pháp dicromate

Phương pháp này dùng dung dịch $K_2Cr_2O_7$ làm dung dịch tiêu chuẩn để oxy hóa các chất khử và kể cả các chất oxy hóa.

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$E^0 = 1,36$ V (ở pH = 0)

Nói chung phương pháp này gần giống với phương pháp pemanganate nhưng nó có một số ưu điểm: dung dịch tiêu chuẩn có thể được pha chế từ lượng cân chính xác, dung dịch sau khi pha chế bền theo thời gian, có thể tiến hành chuẩn độ trong môi trường HCl trong khi không thể thực hiện đối với phương pháp pemanganate. Nhược điểm của phương pháp này là do tính chất oxy hóa của $K_2Cr_2O_7$ yếu hơn $KMnO_4$ nên tốc độ phản ứng xảy ra có phần chậm hơn và chỉ thị phải đưa từ ngoài vào.

Dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ rất bền, phản ứng chuẩn độ có thể tiến hành trong môi trường acid: H_2SO_4, $HClO_4$ loãng và HCl (với điều kiện nồng độ HCl dưới 3,5M, vì nếu HCl đặc hơn nhất là khi đun nóng có thể

giải phóng Cl_2). Khi chuẩn độ với dicromate có thể dùng các chỉ thị oxy hóa khử như: diphenylamin, diphenylbenzidin, tốt hơn cả là natri diphenylsunfonate.

$K_2Cr_2O_7$ đáp ứng đầy đủ yêu cầu của chất gốc vì vậy có thể pha chế dung dịch tiêu chuẩn đi từ lượng cân chính xác.

Dicromate được dùng để chuẩn độ nhiều chất khử như Fe^{2+}, muối iodid, có thể định lượng Ba^{2+}, Pb^{2+} theo phương pháp gián tiếp. Trong đó, quan trọng nhất là chuẩn độ Fe^{2+}.

Việc dùng Fe(II) có nhiều thuận lợi chẳng hạn: Khi cần chuẩn độ các chất oxy hóa thì người ta cho lượng dư chính xác Fe(II) sau đó chuẩn độ ngược Fe(II) dư bằng $K_2Cr_2O_7$, còn để định lượng các chất khử thì cho muối Fe(III) dư vào và sau đó chuẩn độ Fe(II) tạo ra bằng dung dịch $K_2Cr_2O_7$. Hoặc chất khử phản ứng chậm với Fe(III) thì có thể thêm dư $K_2Cr_2O_7$ rồi chuẩn độ ngược lượng $K_2Cr_2O_7$ bằng Fe(II).

Ví dụ, để định lượng ethanol bằng cách cho tác dụng với lượng dư chính xác $K_2Cr_2O_7$ (trong môi trường acid và đun nóng), khi đó xảy ra phản ứng:

$$3C_2H_5OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16\ H^+ \rightleftharpoons 4Cr^{3+} + 3CH_3COOH + 11H_2O$$

Sau đó định lượng $K_2Cr_2O_7$ dư bằng Fe^{2+} với chỉ thị natri diphenylsunfonate. Trong kiểm nghiệm độc chất, đã cải tiến định lượng rượu theo 2 phương pháp sau:

- Phương pháp Nicloux: Oxy hóa rượu bằng lượng dư chính xác $K_2Cr_2O_7$ ở 45^0C (trong môi trường H_2SO_4). Sau đó chuẩn độ $K_2Cr_2O_7$ dư bằng cách cho thừa chính xác Fe^{2+}, định lượng Fe^{2+}dư bằng dung dịch chuẩn $KMnO_4$.

- Phương pháp Cordebard: Oxy hóa rượu bằng lượng dư chính xác $K_2Cr_2O_7$ (trong môi trường HNO_3). Sau đó chuẩn độ $K_2Cr_2O_7$ dư bằng phép đo iod.

Ưu điểm của phương pháp dicromate là mặc dù phản ứng có sự thay đổi lớn số electron nhưng không qua nhiều giai đoạn và đặc biệt là không có sự oxy hóa cảm ứng với ion Cl^- nên phản ứng có thể tiến hành trong môi trường HCl.

Ngoài ba phương pháp nêu trên còn có các phương pháp khác như phương pháp xeri (dùng dung dịch $Ce(SO_4)_2$ làm chất oxy hóa), phương pháp bromate, phương pháp vanadate,...

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

8.1. Cân bằng các phương trình phản ứng sau (nếu cần thêm H^+, OH^- hoặc H_2O):

$Fe^{2+} + UO_2^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + U^{4+}$

$Cr_2O_7^{2-} + I^- \rightarrow I^{3-} + Cr^{3+}$

$H_2O_2 + Ce^{4+} \rightarrow O_2 + Ce^{3+}$

$IO_3^- + I^- \rightarrow I_2$ (rắn)

$Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+} + H_2O$

8.2. Chỉ rõ chất oxy hóa và chất khử ở phía trái của mỗi phương trình phản ứng ở 8.1. Viết phương trình cân bằng cho mỗi bán phản ứng.

8.3. Tính thế tại điểm tương đương cho mỗi phản ứng ở 8.1.

8.4. Tra thế E_0. Dự đoán chiều và cân bằng của các phản ứng:

a. $H_2C_2O_4 + KMnO_4$

b. $O_2 + KBr$

c. $Br_2 + O_2$

d. $I_2 + S_2O_3^{2-}$

Tính hằng số cân bằng K (nếu có) cho phản ứng.

8.5. Nêu đặc điểm, điều kiện, ứng dụng của phương pháp pemanganate và phương pháp iod.

8.6. a. Nêu hai kỹ thuật chuẩn độ thường được sử dụng trong chuẩn độ iod.

b. Iod luôn được sử dụng trong dung dịch chứa I^- dư ?

c. Liệt kê các điều kiện khi chuẩn độ iod

8.7. Tính E của dung dịch tại các thời điểm thêm 50,0; 90,0; 99,0; 99,9 ml dung dịch $Ce(SO_4)_2$ 0,100 N (trong môi trường acid $HClO_4$ 1M) vào 100,0 ml dung dịch $FeSO_4$ 0,100 N.

8.8. Chuẩn độ 25,00 ml dung dịch Fe^{2+} 0,050 N bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,0200 M, $[H^+]=10^{-2}$ M.

Tính $V_{tđ}$ và tính thế của dung dịch khi thêm vào dung dịch chuẩn độ 12,30 ml; 12,50 ml; 12,70 ml dung dịch $KMnO_4$.

8.9. Định phân 50,00 ml dung dịch H_2O_2 0,0600 M bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,0200 M trong môi trường acid H_2SO_4 (duy trì nồng độ

H^+ 1M trong suốt quá trình chuẩn độ). Giả sử lượng O_2 tạo thành hòa tan hoàn toàn trong dung dịch.

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Tính thế của dung dịch tại các thời điểm: thêm 50,00 ml MnO_4^-, khi cho 99,9%; 100% và 100,1% lượng thuốc thử MnO_4^- cần thiết.

Chọn 01 chỉ thị oxy hóa – khử phù hợp cho trường hợp định phân trên với sai số chỉ thị trong khoảng ± 0,1%.

8.10. a. $KMnO_4$ không phải là chất gốc. Để sử dụng làm dung dịch chuẩn trong phương pháp permanganate, dung dịch $KMnO_4$ sẽ được chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn acid oxalic. Theo phản ứng chuẩn độ sau:

$$2MnO_4^- + 5\,H_2C_2O_4 + 6\,H^+ \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 10\,CO_2 + 8\,H_2O$$

Thêm dung dịch $KMnO_4$ cần chuẩn vào 25,00 ml dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,0100 M, dung dịch chuyển từ không màu sang màu tím nhạt cần tiêu tốn 50,00 ml dung dịch $KMnO_4$. Tính toán nồng độ C_N và C_M của dung dịch $KMnO_4$.

b. Sử dụng dung dịch $KMnO_4$ trên để định phân 100,0 ml dung dịch Fe^{2+} 0,0500 N trong môi trường H_2SO_4 1,0 M. Tính E_{td} và bước nhảy định phân tương ứng với chuẩn độ thiếu và dư 0,1% dung dịch $KMnO_4$.

8.11. Tính thế của dung dịch tại điểm tương đương và khi thiếu, thừa 1% lượng thuốc thử của phép chuẩn độ 60,00 ml dung dịch Sn^{2+} 0,1000 N bằng $Cr_2O_7^{2-}$ 0,1200 N trong môi trường acid H_2SO_4 (duy trì nồng độ H^+ 1M trong suốt quá trình chuẩn độ).

8.12. Định phân 50,00 ml dung dịch U^{4+} 0,02500M bằng dung dịch Ce^{4+} 0,1000M trong môi trường acid, nồng độ H^+ được giữ không đổi 1M.

Viết phản ứng chuẩn độ.

Tính thế của dung dịch tại các thời điểm: thêm 5,00 ml Ce^{4+}, thiếu 1% lượng thuốc thử, dư 1% lượng thuốc thử và tại điểm tương đương.

Từ đó hãy đề nghị một chỉ thị oxy hóa – khử phù hợp nhất cho trường hợp định phân trên với sai số chỉ thị là ±1%. Biết $E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1,44V$; $E^0(UO_2^{2+},H^+/U^{4+}) = 0,334V$)

8.13. Xác định nồng độ rượu trong một sản phẩm rượu thương mại như sau: Pha loãng 5,00 ml rượu thành 1 L bằng bình định mức. Lấy

25,00 ml dung dịch rượu đã pha loãng trên cho vào bình erlen 250 ml, thêm 50,00 ml dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,02000 M, đun nóng trong môi trường acid. Phản ứng xảy ra như sau:

$3C_2H_5OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16\ H^+ \rightarrow 4Cr^{3+} + 3CH_3COOH + 11H_2O$

Để nguội, thêm chính xác 20,00 ml dung dịch Fe^{2+} 0.1253 M vào bình erlen, chuẩn độ lượng Fe^{2+} dư bằng 7,64 ml dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ 0,02000 M với chỉ thị diphenylamine sulfonic. Tính nồng độ phần trăm (w/v=g/ml) của C_2H_5OH (M=46,07 g/mol) trong rượu.

8.14. Tính lượng phần trăm sắt trong dây sắt, cho biết khi hòa tan 0,1400g dây sắt trong dd H_2SO_4 (không cho tiếp xúc với không khí) và chuẩn độ dung dịch $FeSO_4$ thu được bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,1000N (trong môi trường acid) và để đạt tới điểm tương đương cần 24,85 ml dung dịch $KMnO_4$ 0,1000N.

8.15. Người ta chế hóa 0,2000 g quặng có chứa MnO_2 với một lượng dư hỗn hợp $H_2C_2O_4$ và H_2SO_4. Lượng acid oxalic đã lấy là 25,00 ml và để chuẩn độ lượng acid oxalic dư cần 20,00ml dung dịch $KMnO_4$ 0,02N. Tính thành phần phần trăm manganese trong quặng, biết rằng muốn chuẩn độ 25,00ml dung dịch $H_2C_2O_4$ cần 45,00ml dung dịch $KMnO_4$ 0,02N.

8.16. Xác định Fe bằng phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử thường được ứng dụng nhiều trong phân tích thực phẩm, môi trường. Mẫu thịt bò nặng 0,1567 g được xử lý mẫu thích hợp, thu được 100,0 ml dung dịch chứa Fe^{2+}. Định phân dung dịch Fe^{2+} trên bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,05000 N, trong môi trường acid H_2SO_4 1M. Thể tích dung dịch $KMnO_4$ cần tiêu tốn là 20,75 ml. Tính phần trăm Fe có trong mẫu thịt bò (%).

8.17. 100,0 mg dung dịch glycerol (M= 92,095 g/mol) được xử lý bằng cách thêm 50,0 ml dung dịch Ce^{4+} 0,0837 M trong dung dịch $HClO_4$ 4 M ở 60°C, trong 15 phút nhằm oxy hóa glycerol thành acid formic. Lượng Ce^{4+} dư được chuẩn độ bằng dung dịch Fe^{2+} 0,0448 M, khi chỉ thị ferroin đổi màu thì lượng dung dịch Fe^{2+} tiêu tốn là 12,11 ml. Xác định phần trăm khối lượng của glycerol.

8.18. Hàm lượng nitrit (NO_2^-) có thể xác định bằng kỹ thuật chuẩn độ ngược như sau:

Hòa tan hỗn hợp gồm 4,030 g chất rắn chứa $NaNO_2$ (68,995 g/mol) và $NaNO_3$ bằng nước cất, định mức thành 500,0 ml. Lấy 25,00 ml

dung dịch này cho phản ứng với 50,00 ml dung dịch Ce^{4+} 0,1186 M trong acid mạnh. Lượng Ce^{4+} dư được chuẩn độ bằng 31,13 ml dung dịch Fe^{2+} 0,04289 M. Tính phần trăm khối lượng $NaNO_2$ trong mẫu chất rắn.

8.19. Hòa tan 3,026 g muối Cu (II) trong bình định mức 250 ml. Lấy 50,0 ml dung dịch trên và thêm vào 1g KI, lắc đều tay, liên tục, chuẩn độ bằng 23,33 ml dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,04668 M với chỉ thị hồ tinh bột. Xác định phần trăm khối lượng của Cu trong muối.

8.20. Cân chính xác 0,6935g mẫu thuốc mỡ kẽm oxide, đun nóng đỏ để phân hủy hết chất hữu cơ. Cặn khô thu được hòa tan trong H_2SO_4 loãng, sau đó thêm nước và kết tủa hoàn toàn dưới dạng ZnC_2O_4. Hòa tan kết tủa thu được bằng H_2SO_4 loãng và đem chuẩn độ bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,1042N hết 32,64 ml. Viết các phương trình phản ứng xảy ra và tính %ZnO trong mẫu.

CHƯƠNG IX
XỬ LÝ SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM TRONG PHÂN TÍCH

MỤC TIÊU

- ***Xác định được các loại sai số trong phân tích, phân biệt độ đúng, độ chính xác.***
- ***Trình bày được các cách phát hiện và giảm thiểu sai số trong phân tích.***
- ***Ứng dụng toán thống kê để xử lý các kết quả thu được từ thực nghiệm.***
- ***Trình bày kết quả phân tích đảm bảo được mức độ chính xác theo yêu cầu.***
- ***Biểu diễn đúng chữ số có nghĩa của dữ liệu thực nghiệm***

9.1. MỘT SỐ ĐỊNH NGHĨA

9.1.1. Trung bình và trung vị

❖ **Trung bình** (mean), ký hiệu: $\overline{x}$

Trung bình, trung bình cộng, trung bình mẫu, là những từ đồng nghĩa và là thương số của phép chia tổng kết quả của những phép đo riêng biệt cho số lần đo mẫu.

Giả sử ta tiến hành đo một mẫu với n lần đo cho n kết quả riêng biệt x_i: $x_1, x_2, x_3, \ldots x_n$. Giá trị trung bình cộng sẽ là:

$$\overline{x} = \frac{x_1+x_2+x_3+\cdots+x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \qquad (9.1)$$

$\overline{x}$ là giá trị gần đúng với giá trị thực của đại lượng cần đo với xác suất cao nhất trong số các giá trị đo được.

❖ **Trung vị** (median), x_{med}

Trung vị là giá trị ở giữa tập kết quả. Sắp xếp các kết quả theo thứ tự tăng dần hoặc giảm dần, trung vị được xác định là giá trị ở giữa nếu tập mẫu lẻ hoặc là giá trị trung bình cộng của hai giá trị ở giữa nếu tập mẫu chẵn.

Trung vị khác với trung bình cộng do không chịu ảnh hưởng của các giá trị đầu mút của phép đo. Trong trường hợp lý tưởng, trung bình và trung vị phải trùng nhau nhưng thường điều đó không xảy ra, đặc biệt là nếu số lần đo không lớn.

Ví dụ 9.1

Hãy tính giá trị trung bình và trung vị của dãy số liệu sau: 0,625; 0,673 0,665; 0,680.

Giải

- Giá trị trung bình: $\bar{x} = \frac{0,625 + 0,665 + 0,673 + 0,680}{4} = 0,661$
- Giá trị trung vị:

  Sắp sếp theo thứ tự tăng dần: 0,625; **0,665; 0,673**; 0,680

  $x_{med} = \frac{0,665 + 0,673}{2} = 0,669$

9.1.2. Độ chính xác (precision)

Độ chính xác thể hiện sự gần nhất của giá trị đo được so với giá trị trung bình, chỉ mức độ ***lặp lại*** (repeatability), độ ***tái hiện*** (reproducibility) hay mức độ phân tán của các kết quả phân tích. Độ chính xác được đặc trưng bởi độ lệch của các kết quả phân tích quanh giá trị trung bình với các lần thí nghiệm của cùng một phương pháp.

Các kết quả thí nghiệm càng chính xác nếu các lần thí nghiệm có kết quả đo được càng gần nhau. Cần phân biệt rằng độ chính xác cao không có nghĩa là kết quả phân tích đúng mà chỉ nói lên cách thực hiện phân tích tốt. Ví dụ kết quả của nhiều lần phân tích theo phương pháp phân tích khối lượng đối với một chất có thể rất gần nhau (độ lặp lại rất tốt) nhưng kết quả đó không hoàn toàn đúng vì trong phương pháp này ta đã tách chất cần phân tích dưới dạng kết tủa chưa được hoàn toàn.

Một số thuật ngữ được sử dụng để mô tả độ chính xác của các kết quả đo là: độ lệch chuẩn, phương sai, hệ số tương quan. Chúng đều là hàm của độ đúng- sự sai lệch của kết quả đo được so với giá trị trung bình.

Độ lặp lại được xác định dựa trên các dữ liệu (còn gọi là số liệu phân tích) của n phép thử song song trên cùng một mẫu tại một phòng thí nghiệm trong cùng điều kiện (do một người thực hiện trong khoảng thời gian ngắn).

Độ tái hiện được xác định dựa trên các dữ liệu thu được trong các điều kiện không hoàn toàn giống nhau (như người khác, phòng thí nghiệm khác, làm trong thời gian khác, kéo dài,…).

9.1.3. Độ đúng (acuracy)

Độ đúng thể hiện sự gần nhất của giá trị đo được so với giá trị thực (true value) hoặc được chấp nhận là giá trị thực (accepted value). Độ đúng được đặc trưng bởi độ lệch của kết quả phân tích so với giá trị thực, chính là biểu thị của sai số, kết quả càng đúng, sai số mắc phải càng nhỏ, điều này nói lên mức độ đúng đắn của phương pháp. Độ đúng được đánh giá thông qua sai số tuyệt đối và sai số tương đối.

❖ **Sai số tuyệt đối**

Sai số tuyệt đối (E) trong đo lường là hiệu giữa giá trị đo được và giá trị thực x_t hoặc được chấp nhận là giá trị thực được cho bởi phương trình 9.2.

$$E = x_i - x_t \qquad (9.2)$$

Sai số tuyệt đối có thể là số âm hoặc có thể là số dương. Đơn vị của E là đơn vị đo kết quả phân tích. Khi xác định một số chỉ tiêu nào đó của một mẫu bằng các phương pháp khác nhau, thì phương pháp nào có sai số tuyệt đối nhỏ hơn sẽ có độ đúng cao hơn.

Ví dụ: Khi cân 50g mẫu trên hai loại cân phân tích. Cân thứ nhất có E = 0,1 mg và cân phân tích thứ hai có E = 0,01 mg. Rõ ràng cân phân tích thứ 2 có độ đúng cao hơn vì có sai số tuyệt đối nhỏ hơn.

Tuy nhiên, khi xác định các chỉ tiêu khác nhau với các hàm lượng khác nhau thì sai số tuyệt đối không cho biết rõ thông tin về độ chính xác của phương pháp đó.

Ví dụ 9.2

Hàm lượng thực của Paracetamol trong viên nén là 500,2 mg; Codein là 30 mg. Sau khi tiến hành xác định theo phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao cho thấy hàm lượng Paracetamol là 500,9 mg và Codein là 30,7 mg, vậy hai hoạt chất trên đều mắc sai số tuyệt đối là + 0,7 mg. Rõ ràng không thể coi việc xác định Paracetamol có độ đúng như xác định Codein chỉ vì E bằng nhau.

❖ **Sai số tương đối**

Sai số tương đối (E_r) là tỷ số giữa sai số tuyệt đối E và giá trị thực x_t hoặc được chấp nhận là giá trị thực. Thông thường sai số tương đối được biểu thị dưới dạng phần trăm.

$$E_r = \frac{E}{x_t} \times 100\% = \frac{(x_i - x_t)}{x_t} \times 100\% \qquad (9.3)$$

Người ta thường dùng E_r vì cho khái niệm rõ ràng hơn về độ lớn của sai số.

Trong ví dụ 9.2:

- Sai số tuyệt đối khi xác định 2 hoạt chất trên là như nhau: + 0,7 mg.
- Sai số tương đối thì khác nhau:

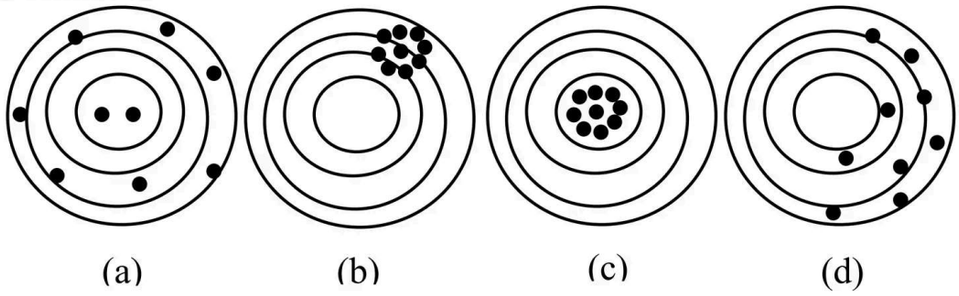
  Với Paracetamol: $E_r = \frac{0,7}{500,2} \times 100\% = 0,14\%$

  Với Codein: $E_r = \frac{0,7}{30} \times 100\% = 2,28\%$

Như vậy sai số tương đối thể hiện rõ hơn độ đúng của phương pháp, với ví dụ (9.2) cho thấy phương pháp này xác định hàm lượng Paracetamol đúng hơn hàm lượng Codein.

9.1.4. Phân biệt độ chính xác và độ đúng

Độ chính xác của phép đo có thể dễ dàng xác định được bằng cách lặp lại thực nghiệm trong những điều kiện đồng nhất. Để đánh giá độ đúng thì không đơn giản như vậy bởi vì để làm được điều đó cần phải biết giá trị thật. Sự khác nhau của độ chính xác và độ đúng được minh họa ở Hình 9.1



Hình 9.1: Sự khác nhau giữa độ đúng và độ chính xác

a) Đạt kết quả đúng nhưng kém chính xác

b) Đạt độ chính xác rất cao nhưng không đúng

c) Đạt cả độ chính xác cao và độ đúng cao

d) Đạt kết quả vừa kém chính xác vừa không đúng

9.2. CÁC LOẠI SAI SỐ

Trong phân tích định lượng, độ chính xác được xác định dễ dàng bằng cách so sánh các kết quả đo được của các thí nghiệm lặp lại. Trong khi đó, độ đúng thì rất khó xác định do không biết giá trị thực. Chính vì vậy, kết quả phân tích có thể chính xác mà không đúng hoặc đúng mà

không chính xác. Hay nói cách khác, khi tiến hành phân tích dù thực hành hết sức thận trọng bao giờ cũng gặp phải sai số.

Có 3 loại sai số tác động lên dữ liệu thực nghiệm: sai số hệ thống, sai số ngẫu nhiên và sai số thô.

9.2.1. Sai số hệ thống

Sai số hệ thống (hay sai số xác định, systematic error): Đây là những sai số do những nguyên nhân cố định gây ra, như do phương pháp, do hóa chất hoặc do dụng cụ… Vì vậy, sai số hệ thống làm giá trị trung bình lệch khỏi giá trị thực (về phía âm hoặc dương) ảnh hưởng tới độ đúng (Hình 9.1, trường hợp b và d).

Sai số hệ thống là sai số gây ra bởi các nguyên nhân có thể xác định được và vì vậy có thể hiệu chỉnh được. Nguyên nhân sai số cố định lặp đi lặp lại trong mọi lần thí nghiệm không phụ thuộc vào các yếu tố ngẫu nhiên. Sai số hệ thống là một đại lượng không đổi, luôn luôn theo một chiều (có dấu trừ hay cộng) nghĩa là các giá trị thực nghiệm thu được nằm về một phía so với giá trị thực.

❖ **Nguồn gốc của sai số hệ thống**

Ba nguyên nhân chính gây ra sai số hệ thống của dữ liệu thực nghiệm.

• *Do phương pháp:* Sai số xuất hiện do sự khác nhau về bản chất của thuốc thử hay phản ứng làm cơ sở cho phép phân tích. Ví dụ: do phản ứng không hoàn toàn, xảy ra phản ứng phụ, hay do kết tủa không hết, do cộng kết, do đặc tính của chất chỉ thị được dùng…Đây là nguyên nhân quan trọng nhất làm kết quả phân tích bị sai. Ví dụ, trong phương pháp chuẩn độ, sai số hệ thống do thời điểm ngừng chuẩn độ (điểm kết thúc định phân) không trùng với điểm tương đương do sử dụng chỉ thị. Chỉ thị phát tín hiệu (bằng sự thay đổi màu sắc) sát trước hoặc sát sau điểm tương đương. Do đó, phép phân tích chuẩn độ luôn gặp phải sai số hệ thống. Đối với phân tích trọng lượng, kết tủa cần được lọc, rửa sạch. Tuy nhiên, kết tủa không rửa sạch sẽ dễ bị nhiễm bẩn bởi các cấu tử lạ và khối lượng của kết tủa sẽ tăng lên, gây sai số.

- *Do công cụ và thuốc thử:*
  - Dụng cụ thủy tinh đo lường thể tích chính xác (burette, pipette, bình định mức) có thể sai thể tích với thể tích danh định (do chế tạo, do bẩn bên trong).
  - Có thiết bị đo chưa được hiệu chỉnh hoặc do tái sử dụng lâu các linh kiện giảm chất lượng… Cần định kỳ kiểm tra và hiệu chuẩn thiết bị để phát hiện và loại trừ sai số này.

- *Do cá nhân:* Sai số xuất hiện do sự thiếu hiểu biết, cẩu thả, hoặc khuyết tật về sức khoẻ của người thực nghiệm. Ví dụ như vận chuyển mẫu không đúng cách, bỏ qua hiệu chỉnh về nhiệt độ đối với thiết bị đo, rửa kết tủa không sạch hoặc ghi không chính xác chỉ số của thiết bị. Sai số hệ thống còn do "sai số tâm lý", nghĩa là do định kiến của người phân tích, ví dụ các lần định phân cố tình đo đúng như thể tích lần trước hoặc lặp lại phép cân lần sau tương tự như lần trước. Ngoài ra, những người phân tích gặp vấn đề về tật khúc xạ như mù màu đỏ sẽ gặp khó khăn trong việc xác định sự thay đổi màu sắc (phương pháp chuẩn độ). Hạn chế sai số do cá nhân bằng cách rèn luyện thói quen kiểm tra các chỉ số máy đo và ghi chép kết quả đo trong sổ tay ghi chép.

❖ **Phát hiện và loại trừ sai số hệ thống**

Để hạn chế hoặc triệt tiêu sai số hệ thống do dụng cụ, thiết bị, con người thì cần hiệu chỉnh dụng cụ đo về nhiệt độ môi trường, chuẩn hóa máy đo định kỳ, hình thành hành vi trong phòng thí nghiệm nghiêm túc, cẩn thận, luôn có ý thức tự kiểm tra máy móc và kết quả đo. Ngoài ra, người phân tích cần hình thành thói quen kiểm tra các chỉ số máy đo và ghi chép kết quả đo trong sổ tay ghi chép. Tuy nhiên để phát hiện không phải đơn giản, có thể thực hiện được nhờ một số phương pháp sau đây:

1. Phân tích mẫu chuẩn: mẫu chuẩn (standard reference materials, SRMs) là mẫu mà thành phần đã biết và gần với thành phần của mẫu cần phân tích. Viện Tiêu chuẩn và Công nghệ Quốc gia (NIST) cung cấp hơn 1300 mẫu chuẩn bao gồm đá và khoáng chất, hỗn hợp khí, kính, hỗn hợp hydrocacbon, polymer, bụi đô thị, nước mưa và trầm tích sông. Các chất này đóng vai trò quan trọng trong việc kiểm tra độ chính xác của phương pháp phân tích.
2. Phân tích độc lập: người ta thường phân tích mẫu bằng 2 phương pháp: phương pháp đang khảo sát và phương pháp độc lập rồi so sánh đối chiếu 2 kết quả thu được. Thường phương pháp độc lập khác xa phương pháp đang khảo sát về nguyên tắc. Ví dụ có thể dùng phương pháp đo quang hoặc cực phổ để kiểm tra phương pháp chuẩn độ đo thế chẳng hạn. Cách chọn này sẽ giảm thiểu khả năng mẫu phân tích có ảnh hưởng như nhau đến cả hai phương pháp.
3. Phân tích mẫu trắng: Mẫu trắng chứa thuốc thử và dung môi nhưng không có chất phân tích. Thông thường, nhiều thành phần mẫu được thêm vào để mô phỏng môi trường phân tích, được gọi là nền mẫu. Các bước tiến hành trên mẫu trắng hoàn toàn tương

tự như khi tiến hành trên mẫu thực, do đó, kết quả phân tích mẫu trắng được sử dụng để hiệu chỉnh kết quả mẫu thực. Phân tích mẫu trắng giúp ta đánh giá sai số do dụng cụ hay tạp chất có trong mẫu thử.

4. Thay đổi lượng mẫu: sai số không đổi có thể được phát hiện bằng cách thay đổi lượng mẫu dùng trong phân tích. Ví dụ, trong phương pháp chuẩn độ, thời điểm dừng chuẩn độ được phát hiện khi chỉ thị đổi màu (thiếu hoặc thừa một giọt thuốc thử). Nếu thể tích dung dịch chất cần xác định nhỏ thì sai số cố định sẽ càng lớn. Do đó, điều chỉnh lượng mẫu hợp lý phù hợp với phương pháp phân tích sẽ giảm sai số cố định này gây ra.

9.2.2. Sai số thô

Sai số thô (gross error) làm sai hẳn kết quả phân tích, kết quả bị tách xa khỏi tập hợp số liệu còn lại, trở thành một dữ liệu ngoại lai (outlier). Nguyên nhân gây ra có thể là cẩu thả, đọc sai quả cân, đọc sai vạch đo thể tích, làm đổ quá nhiều dung dịch, dụng cụ đo bị hỏng bất thường, tính toán nhầm… Sai số này nhiều khi không phát hiện được. Trong tính toán, dĩ nhiên phải loại trừ các kết quả thí nghiệm nào mắc sai số thô. Phương pháp thống kê toán học sẽ giúp ta đánh giá xem giá trị sai số thực nghiệm nào phạm sai số thô.

9.2.3. Sai số ngẫu nhiên

Sai số ngẫu nhiên (sai số không xác định, random error): là sai số xuất hiện trong kết quả của những phép đo lặp lại nhiều lần, làm cho các số liệu dao động hai bên giá trị trung bình (lúc lớn hơn, lúc nhỏ hơn). Sự phân tán của kết quả xung quanh giá trị trung bình là hệ quả trực tiếp của sai số ngẫu nhiên.

Nguồn gốc của loại sai số này không rõ, do những nguyên nhân không cố định, không biết trước, xảy ra ngay khi tiến hành phân tích cùng một phương pháp.

Do đặc tính của nó như vậy mà việc xử lý và đánh giá sai số ngẫu nhiên của mọi phép phân tích là rất quan trọng. Nó cho phép xác định giá trị của phương pháp phân tích, đánh giá chất lượng của người phân tích, đánh giá so sánh công việc phân tích của các phòng thí nghiệm khác nhau,…

Những sai số ngẫu nhiên không thể loại trừ được, nhưng có thể giảm đến mức thấp nhất bằng cách tăng số lần thí nghiệm lên và có thể xử lý được theo ***các định luật phân bố thống kê toán học***.

9.3. ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ GAUSSIAN

9.3.1. Hàm phân bố Gaussian

Bằng cách hệ thống hóa các giá trị đo được và biểu diễn chúng bằng đồ thị, ta sẽ thu được các phân phối: phân phối Gaussian, phân phối t,… Nếu chỉ có sai số ngẫu nhiên, đa số kết quả phân tích thường tuân theo phân phối chuẩn (phân phối chính quy, phân phối Gaussian) trừ các trường hợp phân tích bằng phương pháp đếm (ví dụ, xác định số vi khuẩn trong nước ăn).

Ví dụ: Hiệu chuẩn thể tích của pipette 10 ml dựa trên phép đo khối lượng của 10 ml nước như sau: Sử dụng một bình có nút đã cân trước khối lượng. Lấy 10 ml nước bằng pipette vào bình và cân khối lượng. Đo nhiệt độ của nước để xác định tỷ trọng, từ đó tính thể tích của nước dựa trên khối lượng và tỷ trọng tại nhiệt độ tương ứng. Số lần thí nghiệm lặp lại là 50 lần.

Kết quả đo được tập hợp theo các khoảng thể tích, tính số lần thí nghiệm và phần trăm kết quả đo được trong khoảng thể tích đó (tần số phân bố) được trình bày ở Bảng 9.1.

***Bảng 9.1**: Tần số phân bố kết quả hiệu chuẩn thể tích pipette 10 ml*

Khoảng thể tích, ml	Số lần đo	Tần số phân bố (%)
9,969 - 9,971	3	6
9,972 - 9,974	1	2
9,975 - 9,977	7	14
9,978 - 9,980	9	18
9,981 - 9,983	13	26
9,984 - 9,986	7	14
9,987 - 9,989	5	10
9,990 - 9,992	4	8
9,993 - 0,995	1	2
	Tổng thí nghiệm: 50	Tổng phần trăm: 100%

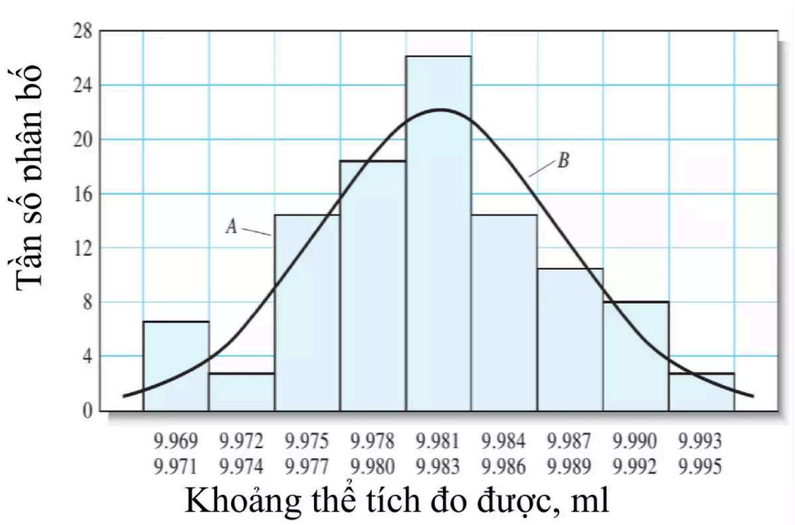
Dựa trên Bảng số liệu (Bảng 9.1), biểu diễn mối quan hệ của phần trăm kết quả đo được theo khoảng thể tích, thu được biểu đồ Hình 9.2.

Từ biểu đồ (Hình 9.2) cho thấy, số liệu thực nghiệm tuân theo phân bố chuẩn (phân bố Gaussian). Theo toán thống kê, với n số lần thực nghiệm vô cùng lớn, hàm phân bố Gaussian mô tả mật độ xác suất của phân bố hay tần số phân bố có dạng như sau:

$$y = \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} = \frac{e^{-z^2/2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \qquad (9.4)$$

Chỉ số bậc trong phương trình (9.5) sẽ đơn giản khi đưa vào biến số z, với $z = \frac{x-\mu}{\sigma}$.

Trong đó: e là cơ số logarit tự nhiên (2,718), x là kết quả của phép đo, μ là trung bình chung của một số vô hạn phép đo (population mean). Do đó, $(x - \mu)$ là độ lệch khỏi giá trị trung bình chung, y là tần số xuất hiện (tần suất) của những giá trị $(x - \mu)$, σ là độ lệch chuẩn tổng quát và là hằng số đặc trưng cho một dãy của một số lớn phép đo gọi là tham số của phân bố đó.



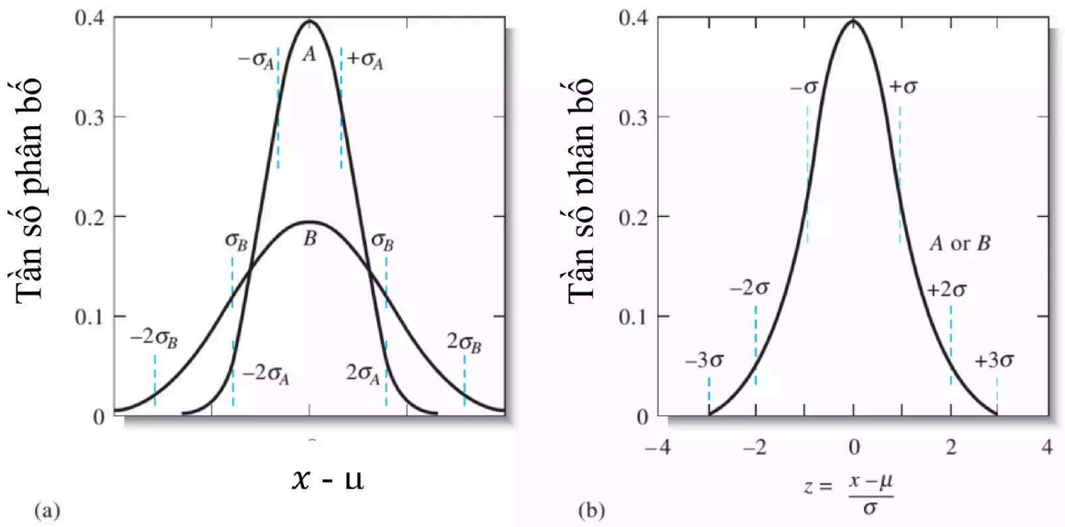
***Hình 9.2**. Đường phân bố thực nghiệm (A) và đường phân bố Gaussian (B)*

Nếu μ, σ đã biết thì y là hàm của x. Vị trí và dạng của đường cong hoàn toàn xác định bởi các giá trị của hai tham số μ và σ (khi μ tăng lên đồ thị dịch sang phải, μ giảm đồ thị dịch sang trái, khi σ tăng lên đồ thị thấp xuống, khi σ giảm đồ thị cao lên và nhọn hơn). Cực đại của đường cong nằm tại x = μ, các điểm uốn ở x = σ, x = 2σ và x = 3σ (hay z = 1, z = 2 và z = 3) và x = μ + σ (Hình 9.3a và 9.3b).

Đối với tập hợp mẫu lớn thì giá trị trung bình chung được xem là giá trị thực được chấp nhận. Với n từ 20 đến 30, sự khác nhau của giá trị

trung bình và giá trị trung bình chung không đáng kể. Do đó, (x - μ) là độ lệch khỏi giá trị trung bình chung.

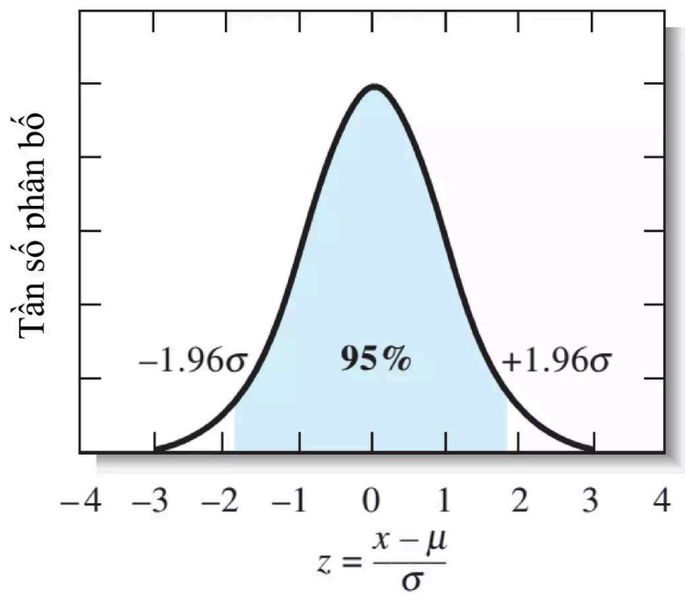
Nếu tập hợp mẫu lớn (n > 30), chỉ có sai số ngẫu nghiên, kết quả đo được có khuynh hướng phân bố đối xứng xung quanh giá trị trung bình chung (Hình 9.2, 9.3). Càng nhiều thí nghiệm lặp lại, kết quả đo được càng tiến tới giá trị trung bình chung hay là giá trị thực được chấp nhận trên đường cong phân bố Gaussian. Trong thực nghiệm, số thí nghiệm lặp lại thường chỉ từ 3 tới 5 lần chứ không thể tiến hành tới hàng trăm hay hàng ngàn lần. Tuy nhiên, dựa trên kết quả thu được từ tập hợp mẫu nhỏ, chúng ta có thể ước lượng được khoảng tin cậy của giá trị thực.



Hình 9.3: *(a) Sự phụ thuộc của tần số tương đối theo độ lệch của giá trị trung bình chung (x - μ); (b) Sự phụ thuộc của tần số tương đối theo z*

9.3.2. Diện tích của đường Gaussian - xác suất tin cậy p

Lấy tích phân hàm Gaussian trong giới hạn –z tới + z, ta thu được p là xác suất xuất hiện các giá trị đo trong miền -zσ tới +zσ. p gọi là xác suất tin cậy, mức tin cậy hay độ tin cậy thống kê. Diện tích của đường Gaussian cho biết tần suất xuất hiện của kết quả đo hay mức độ tin cậy. Hình 9.4 cho thấy, với mức độ tin cậy là 95% thì μ sẽ nằm trong khoảng từ x - 1,96σ đến x + 1,96σ (hay x - 1,96σ < μ < x + 1,96σ), đây gọi là khoảng tin cậy.



Hình 9.4: *Diện tích đường Gaussian tương ứng với độ tin cậy 95%*

Nếu giới hạn tích phân ± z càng lớn thì diện tích p càng lớn và càng nhiều giá trị nằm ngoài giới hạn ± z. Mức độ tin cậy và z được cho trong Bảng 9.2.

Bảng 9.2*: Độ tin cậy p và giá trị của z*

Độ tin cậy, %	z
50	0,67
68	1,00
80	1,29
90	1,64
95	1,96
96	2,00
99	2,58
99,7	3,00
99,9	3,29

9.4. CÁC ĐẠI LƯỢNG THỐNG KÊ ĐẶC TRƯNG CHO ĐỘ PHÂN TÁN

Khi tiến hành lặp lại một phép đo nhiều lần, cùng một điều kiện giống nhau trong thời gian ngắn (phép đo song song) ta thu được một dãy

các dữ kiện thực nghiệm. Các khái niệm sau đây đặc trưng cho độ phân tán các dữ kiện đó.

❖ **Độ lệch chuẩn tổng quát (Population standard deviation)**

Độ lệch chuẩn tổng quát (σ) của một số rất lớn lần đo (n) được cho bởi phương trình:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\mu)^2}{n}} \qquad (9.5)$$

Trong đó x_i là đại diện cho những phép đo riêng biệt và μ là giá trị trung bình chung của số phép đo vô hạn (μ được xem là giá trị trị thực, giá trị kỳ vọng.

❖ **Độ lệch chuẩn mẫu** (**Sample standard deviation, s**) hay độ lệch chuẩn của một tập số liệu giới hạn (n < 30), biểu hiện mức độ dao động giữa các giá trị x_i so với giá trị trung bình, cho bởi công thức:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}{n-1}} \qquad (9.6)$$

f = n -1 gọi là số bậc tự do. Bậc tự do được coi là các phép đo cần thiết để có thể xác định được kết quả một phép đo nào đó. Khi n tiến tới ∞, s gần đúng tốt nhất với σ trong tập hợp mẫu lớn.

Trong thực tế, μ và σ có thể không bao giờ đo được nhưng giá trị trung bình $\bar{x}$ và độ lệch chuẩn mẫu xác định được. Chính vì vậy, độ lệch chuẩn mẫu s được sử dụng phổ biến trong xử lý thống kê.

Độ lệch chuẩn mẫu (còn gọi là sai số bình phương trung bình) là thước đo độ phân tán. s càng nhỏ thì giá trị đo được càng gần với giá trị trung bình. Bình phương của độ lệch chuẩn mẫu (s^2) là phương sai.

❖ **Phương sai (Variance, s^2)**

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}{n-1} \qquad (9.7)$$

Mỗi lần đo chúng ta được một giá trị x_i và giá trị này có thể nhỏ hơn hay lớn hơn giá trị trung bình $\bar{x}$. Hiệu của hai giá trị này có thể là một số âm hay dương và khi tổng các hiệu lại có thể bằng số không. Nếu giá trị tuyệt đối của hiệu càng lớn thì số bình phương sẽ càng lớn và càng cho thấy các giá trị đo lệch nhau càng nhiều.

❖ **Độ lệch tiêu chuẩn của giá trị trung bình cộng (Standard deviation of the mean)** hay gọi tắt là độ lệch tiêu chuẩn trung bình ($s_{\bar{X}}$).

$$s_{\overline{X}} = \sqrt{\frac{S^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \overline{x})^2}{n(n-1)}} \quad (9.8)$$

Sự khác nhau giữa độ lệch tiêu chuẩn và độ lệch tiêu chuẩn trung bình là ở chỗ, một cái thực hiện một kết quả đơn độc còn cái kia thực hiện kết quả trung bình.

Độ lệch tiêu chuẩn đặc trưng cho độ chính xác cho một kết quả đơn độc, còn độ lệch tiêu chuẩn trung bình đặc trưng cho độ chính xác của một phương pháp phân tích.

Độ lệch chuẩn tương đối (Relative standard deviation, RSD)

Độ lệch chuẩn tương đối là tỉ số giữa độ lệch chuẩn so với giá trị trung bình. RSD thể hiện giá trị lệch rõ hơn s vì được so sánh với giá trị trung bình $\overline{x}$.

$$RSD = \frac{S}{\overline{x}} \quad (9.9)$$

RSD cho ta khái niệm rõ hơn về độ lệch chuẩn vì nó được so sánh với giá trị trung bình $\overline{x}$ của tập dữ liệu. RSD có thể được tính bằng tỷ lệ phần trăm RSD% hay còn gọi là hệ số biến thiên CV (Coefficient of Variation):

$$CV = \frac{S}{\overline{x}} x100 \quad (9.10)$$

Ví dụ 9.3

Phân tích hàm lượng Pb trong một mẫu máu thu được tập kết quả sau: 0,752; 0,756; 0,752; 0,751 và 0,760 ppm Pb. Tính (a) độ lệch chuẩn riêng biệt; (b) độ lệch chuẩn trung bình; (c) phương sai; (d) hệ số biến thiên của tập số dữ liệu này.

Giải

$\overline{x} = 0{,}754$

s = 0,0038

$s_{\overline{X}} = \sqrt{\frac{S^2}{n}} = 1{,}7 \times 10^{-3}$

$s^2 = (0{,}0038)^2 = 1{,}4 \times 10^{-5}$

$CV = \frac{0{,}0038}{0{,}744} \times 100\% = 0{,}50\%$

9.5. QUY LUẬT LAN TRUYỀN SAI SỐ NGẪU NHIÊN

Tất cả các kết quả phân tích định lượng thu được từ thực nghiệm đều có chứa sai số ngẫu nhiên. Vì vậy, các giá trị được báo cáo thường là giá trị trung bình viết đúng số có nghĩa kèm theo sai số ngẫu nhiên của giá trị đó. Thông thường chúng được viết là $\bar{x} \pm s \; hay \; \bar{x} \pm \varepsilon$.

Tuy nhiên, kết quả định lượng thu được từ thực nghiệm trong rất nhiều phép đo không phải là phép đo trực tiếp mà có thể được tính toán từ phép đo gián tiếp. Mặt khác, mỗi số liệu thu được trong các phép tính đều có độ lệch chuẩn riêng, vì vậy phải xét đến lan truyền sai số gây ra cho kết quả cuối cùng.

Giả sử các kết quả thực nghiệm A, B, C …là các số liệu thu được từ các phép đo trực tiếp. s_A, s_B, s_C là độ lệch chuẩn của các phép đo trực tiếp xác định A, B, C … Gọi R là giá trị cuối cùng tính toán được từ các kết quả riêng lẻ A, B, C…Khi đó R là hàm phụ thuộc vào các tham số A, B, C.

Cách tính độ lệch chuẩn của đại lượng R là độ lệch chuẩn tuyệt đối (s_R) hoặc độ lệch chuẩn tương đối (S_R/R) phụ thuộc vào dạng công thức đem sử dụng tính R.

Độ lệch chuẩn của tổng và hiệu

Khi R = A + B + C hay R = A + B – C hay bất kỳ sự kết hợp cộng hoặc trừ giữa các đại lượng đo A, B, C. Ta có độ lệch chuẩn của đại lượng R là:

$$s_R = \sqrt{s_A^2 + s_B^2 + s_C^2} \qquad (9.11)$$

Ví dụ 9.4

Dùng pipette loại 10 ml (có độ chính xác ± 0,002 ml ; độ lệch chuẩn s = 0,006) để hút hai lần liên tiếp, với mỗi lần hút được 9,992 ml. Tính độ lệch chuẩn của tổng hai lần hút.

Giải

Ta có: $V_{tot} = 9{,}992 + 9{,}992 = 19{,}984$ ml

Độ lệch chuẩn tuyệt đối: $s_R = \sqrt{(0{,}006)^2 + (0{,}006)^2} = 0{,}0085$

Vậy tổng thể tích hai lần hút là: 19,984 ± 0,008

Độ lệch chuẩn tương đối là: $\frac{0{,}0085}{19{,}984} \times 100\% = 0{,}043\%$

Độ lệch chuẩn của tích và thương

Khi R = A × B × C hay R = A × B / C hay bất kỳ sự kết hợp nhân hoặc chia giữa các đại lượng đo A, B, C. Ta có độ lệch chuẩn tương đối của đại lượng R là:

$$\frac{S_R}{R} = \sqrt{(\frac{S_A}{A})^2 + (\frac{S_B}{B})^2 + (\frac{S_C}{C})^2} \qquad (9.12)$$

Ví dụ 9.5

Điện lượng (Q) qua dây dẫn có cường độ I (0,15 ± 0,01 A) trong thời gian t (120 ± 1 s) là:

Q = It = 0,15 A × 120 s = 18 C

Tính độ lệch tuyệt đối và tương đối của điện lượng Q.

Giải

Áp dụng phương trình 9.12 ta tính được độ lệch chuẩn tương đối là:

$$\frac{S_R}{R} = \sqrt{(\frac{0,01}{0,15})^2 + (\frac{1}{120})^2} = \pm 0,0672 \text{ hay } 6,7\%$$

Độ lệch tuyệt đối là: S_R = (18) x (±0,0672) = ± 1,2

Vây, kết quả được ghi là 18 C ± 1

Nhiều phép tính là tổng hợp của phép cộng và trừ, nhân và chia, như trong ví dụ 9.4 sau đây, lan truyền sai số có thể dễ dàng tính toán bằng cách xử lý từng hoạt động riêng biệt sử dụng phương trình 9.12 và 9.13 khi cần thiết.

Ví dụ 9.6

Tính độ lệch chuẩn của phép tính sau:

$$\frac{[14,3\ (\pm 0,2) - 11,5\ (\pm 0,2)]\ x\ 0,050\ (\pm 0,001)}{[820\ (\pm 10) + 1030\ (\pm 5)]\ x\ 42,3\ (\pm 0,4)} = 1,725\ (\pm\ ?)\times 10^{-6}$$

Giải

Đầu tiên, ta tính độ lệch chuẩn tổng và hiệu cho tử số:

$$s_a = \sqrt{(\pm 0,2)^2 + (\pm 0,2)^2} = \pm 0,283$$

Tính độ lệch chuẩn tổng và hiệu cho mẫu số:

$$s_b = \sqrt{(\pm 10)^2 + (\pm 5)^2} = \pm 11,2$$

Phép tính trên trở thành:

$$\frac{2,7\ (\pm 0,283) \times 0,050\ (\pm 0,001)}{1850\ (\pm 11,2) \times 42,3\ (\pm 0,4)} = 1,725\ (\pm\ ?) \times 10^{-6}$$

Phép tính bây giờ chỉ chứa phép nhân và chia, áp dụng phương trình (9.12) ta có

$$\frac{S_R}{R} = \sqrt{(\pm\frac{0,283}{2,7})^2 + (\pm\frac{0,001}{0,050})^2 + (\pm\frac{11,2}{1850})^2 + (\pm\frac{0,4}{42,23})^2} = 0,107$$

Độ lệch tuyệt đối là:

$$s_R = R \times 0,107 = 1,725 \times 10^{-6} \times (\pm\ 0,107) = 0,185 \times 10^{-6}$$

Vậy, kết quả được ghi là $1,7\ (\pm\ 0,2) \times 10^{-6}$

Nhiều phép tính toán khác thường được sử dụng trong phân tích hóa học, như hàm mũ, logarit… Phương trình cho sự lan truyền sai số của một số hàm chức năng này được thể hiện trong Bảng 9.3.

9.6. XỬ LÝ THỐNG KÊ CÁC DỮ LIỆU THỰC NGHIỆM

Các nhà phân tích cần phải xử lý kết quả thực nghiệm nhằm tìm được khoảng biên giới tin cậy của giá trị thực và kiểm định các giả thuyết thống kê theo các quy luật toán học nhằm so sánh, loại bỏ hay đánh giá kết quả. Kiểm định các giả thiết thống kê là so sánh một số chỉ tiêu thống kê được (tiêu chuẩn kiểm định), được tính theo số liệu thực nghiệm với các chỉ tiêu được nêu ra theo giả thiết. Để kiểm định cần nêu ra một giả thiết không H_o (null hypothesis) và đối thiết H_a (alternative hypothesis). Lưu ý đối thiết có nhiều trường hợp xảy ra. Muốn chấp nhận hay bác bỏ giả thiết H_o cần biết thêm mức ý nghĩa. Xác suất tin cậy bằng một trừ đi mức ý nghĩa hoặc một trăm trừ đi mức ý nghĩa được biểu diễn theo phần trăm. Các mức ý nghĩa thường dùng là 0,10; 0,05; 0,02; 0,01; 0,001 hoặc tương ứng theo phần trăm là 10%, 5%, 2%, 1%, 0,1%. Thông thường, nếu chênh lệch quan sát lớn hơn hoặc bằng sự khác biệt sẽ xảy ra 5 lần trong 100 lần (mức ý nghĩa 0,05) thì giả thiết được coi là có vấn đề và sự khác biệt được đánh giá là đáng kể.

Một số nội dung trong xử lý thống kê như sau:

(1) Xác định có hay không có giá trị ngoại lai (giá trị khác hẳn so với tập kết quả) hay kiểm tra sai số thô.

(2) Xác định giới hạn tin cậy

(3) Xác định sai số hệ thống hay so sánh giá trị trung bình với giá trị thật

(4) So sánh độ chính xác của hai hay nhiều phương pháp

(5) So sánh hai hay nhiều giá trị trung bình.

Bảng 9.3: *Công thức tính lan truyền sai số ngẫu nhiên*

$R = kA$	$s_R = ks_A$
$R = A \pm B$	$s_R = \sqrt{s_A^2 + s_B^2}$
$R = A \times B$	$\frac{S_R}{R} = \sqrt{\left(\frac{S_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{S_B}{B}\right)^2}$
$R = \frac{A}{B}$	
$R = \ln(A)$	$s_R = \left(\frac{S_A}{A}\right)$
$R = \log(A)$	$s_R = 0/4343 \times \left(\frac{S_A}{A}\right)$
$R = e^A$	$\frac{S_R}{R} = s_A$
$R = 10^A$	$\frac{S_R}{R} = 2.303 s_A$
$R = A^k$	$\frac{S_R}{R} = k\frac{S_A}{A}$

9.6.1. Loại bỏ dữ liệu ngoại lai

Thực tế sau khi tiến hành phân tích thường thu được một dãy các số liệu, đôi khi có một vài số liệu có giá trị khác hẳn: hoặc cao quá, hoặc thấp quá, những số liệu này gọi là sai số thô hay số liệu xấu. Người phân tích phải quyết định bỏ kết quả đó hay giữ lại. Kiểm tra Q (chuẩn Dixon) là một trong những phương pháp được đề nghị để loại bỏ hay giữ lại những kết quả nghi ngờ khi số lần quan sát tương đối ít (khi n < 10), gồm các bước như sau:

Bước 1: Sắp xếp số liệu theo thứ tự tăng dần hay giảm dần, trong đó x_q là số liệu nghi ngờ lớn nhất (max) hay nhỏ nhất (min), x_n là số liệu lân cận nhất (nearest neighbor) của số liệu nghi ngờ.

Bước 2: Tính Q_{exp} để kiểm tra dữ liệu nghi ngờ x_{max} theo công thức:

$$Q_{exp} = \frac{|x_q - x_n|}{x_{max} - x_{min}} \qquad (9.13)$$

Bước 3: So sánh giá trị Q_{exp} với Q_{crit} (α,n) (tra Bảng 9.4) với độ tin cậy đã cho (90%, 95% hay 99%).

Nếu $Q_{exp} < Q_{crit}$ thì x_q được giữ lại.

Nếu $Q_{exp} > Q_{crit}$ thì x_q bị loại bỏ

Q_{crit} được tra từ Bảng (Bảng 9.4) với số lần đo n và xác suất bắt gặp p thông thường là 95%.

Ví dụ 9.7

Xét xem có dữ liệu ngoại lai trong tập có 6 dữ liệu thực nghiệm sau: 17,61; 16,86; 16,93; 16,84; 16,95; 16,91.

Giải

Bước 1: Sắp xếp theo thứ tự: **16,84; 16,86;** 16,91; 16,93; **16,95; 17,61;** Ta thấy số liệu nhỏ nhất là 16,84 (lân cận là 16,86) và số liệu lớn nhất là 17,61 (lân cận là 16,95) thường là hai số liệu nghi ngờ.

Bước 2: Tính giá trị Q_{exp}:

$$Q_{exp} = \frac{17,61-16,95}{17,61-16,84} = 0,86;\ Q_{exp} = \frac{16,86-16,84}{17,61-16,84} = 0,03$$

Bước 3: Tra bảng với n = 6; P = 0,95

$Q_{crit} = 0,625 < Q_{exp} = 0,86$ nên giá trị 17,61 bị loại bỏ

$Q_{crit} = 0,625 > Q_{exp} = 0,03$ nên giá trị 16,84 được giữ lại

9.6.2. Giới hạn tin cậy

Theo lý thuyết toán thống kê, nếu n vô cùng lớn thì giá trị trung bình dẫn tới giá trị trung bình chung (giá trị kỳ vọng, μ). Tuy nhiên, trong thực tế không thể làm một số lần thí nghiệm quá lớn như vậy vì tốn thời gian và vật tư. Chúng ta chỉ làm được một số lần hữu hạn, rồi từ các số liệu thực nghiệm thu được để ước lượng khoảng giá trị của μ với xác suất tin cậy đã chọn (thường là p = 95%) hay là ước lượng giới hạn tin cậy (confidence limits, ε) hoặc khoảng tin cậy (Confidence interval, CI).

Giới hạn tin cậy ε là giới hạn hai bên của $\overline{x}$ có chứa giá trị μ. Như vậy giá trị $\overline{x}$ còn cách μ một giới hạn ± ε hay còn gọi là khoảng tin cậy.

Khoảng tin cậy (CI) là: $\mu = \overline{x} \pm \varepsilon$ hay $\overline{x} - \varepsilon < \mu < \overline{x} + \varepsilon$

Có hai cách tính giới hạn tin cậy như sau:

❖ **Tính giới hạn tin cậy khi biết độ lệch chuẩn tổng quát σ**

Khi biết độ lệch chuẩn σ, ε được tính theo công thức:

$$\varepsilon = \frac{z\sigma}{\sqrt{n}} \qquad (9.14)$$

Khoảng tin cậy CI là: $\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{n}}$ (9.15)

Hay $\bar{x} - \frac{z\sigma}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + \frac{z\sigma}{\sqrt{n}}$

Trong đó n là số lần đo (số dữ liệu thực nghiệm), giá trị z ứng với độ tin cậy p tra ở Bảng 9.2.

❖ **Tính giới hạn tin cậy khi biết độ lệch chuẩn tổng quát không biết**

Sử dụng phân phối Student (chuẩn Student hay phân phối t) với tập hợp mẫu nhỏ.

$$\varepsilon = \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (9.16)$$

Hay $\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$ (9.17)

Trong đó: t là chuẩn Student, phụ thuộc không chỉ vào độ tin cậy mà cả vào số dữ liệu thực nghiệm n. Giá trị t ở độ tin cậy khác nhau ứng số bậc tự do f cho ở Bảng 9.5. Khi tập hợp mẫu lớn, phân phối t tiến tới phân phối chuẩn, s tiến tới σ.

Ví dụ 9.8

Độ lệch chuẩn tổng quát đối với lượng aspirin trong một lô thuốc giảm đau được biết đến là 7 mg aspirin. Một viên thuốc được lựa chọn, phân tích lặp lại 5 lần thu được giá trị trung bình là 245 mg aspirin. Xác định khoảng tin cậy 95% của lượng aspirin trong viên thuốc.

Giải

Khoảng tin cậy trong trường hợp này là:

$$\mu = 245 \pm \frac{(1{,}96)(7)}{\sqrt{5}} = 245 \pm 6 \text{ mg}$$

Ví dụ 9.9

Chuẩn độ dung dịch HCl bằng Na_2CO_3 với chỉ thị methyl da cam, thực hiện 18 lần phân tích, ta tính được 18 giá trị của N_{HCl} (nồng độ đương lượng của dung dịch HCl) như sau:

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9
N_{HCl}	1,142	1,132	1,135	1,144	1,135	1,142	1,136	1,145	1,132
n	10	11	12	13	14	15	16	17	18
N_{HCl}	1,139	1,138	1,134	1,133	1,137	1,138	1,139	1,132	1,142

Vậy nồng độ HCl nằm trong khoảng tin cậy nào.

Giải

Ta thực hiện các bước sau đây:

Kiểm tra theo chuẩn Q: không loại bỏ dữ liệu nào

Tính $\overline{X}$: $\overline{X} = 1{,}1375$

Tính độ lệch chuẩn s. $s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - 1{,}1375)^2}{18-1}} = 0{,}004$

(*sử dụng hàm STDEV trong Excel để tính* s)

Tra Bảng t ứng với độ tin cậy P = 95% và n = 18: t = 2,110

Tính ε: $\varepsilon = \frac{2{,}11x0{,}004}{\sqrt{18}} = 0{,}0021$

Nồng độ đương lượng HCl nằm trong khoảng 1,138 ± 0,002

Bảng 9.4: *Giá trị của chuẩn Q ứng với n lần đo*

N	Độ tin cậy		
	90%	95%	99%
3	0,941	0,970	0,994
4	0,765	0,829	0,926
5	0,642	0,710	0,821
6	0,560	0,625	0,740
7	0,507	0,568	0,680
8	0,468	0,526	0,634
9	0,437	0,498	0,598
10	0,412	0,466	0,568

Bảng 9.5: *Giá trị t ứng với độ tin cậy p và số bậc tự do f = n – 1*

Bậc tự do (f)	Độ tin cậy (%)						
	50,00	90,00	95,00	98,00	99,00	99,50	99,90
1	1,00	6,31	12,71	31,82	63,66	127,32	636,76
2	0,82	2,92	4,30	6,97	9,93	14,09	31,60
3	0,77	2,35	3,18	4,54	5,84	7,45	12,92
4	0,74	2,13	2,78	3,75	4,60	5,60	8,61
5	0,73	2,02	2,57	3,37	4,03	4,77	6,87
6	0,72	1,94	2,45	3,14	3,71	4,32	5,96
7	0,71	1,90	2,37	3,00	3,50	4,03	5,41
8	0,71	1,86	2,31	2,90	3,36	3,83	5,04
9	0,70	1,83	2,26	2,82	3,25	3,69	4,78
10	0,70	1,81	2,23	2,76	3,17	3,58	4,59
15	0,69	1,75	2,13	2,60	2,95	3,25	4,07
20	0,69	1,73	2,09	2,53	2,85	3,15	3,85
25	0,68	1,71	2,06	2,49	2,79	3,08	3,73
30	0,68	1,70	2,04	2,46	2,75	3,03	3,65
40	0,68	1,68	2,02	2,42	2,70	2,97	3,55
60	0,68	1,67	2,00	2,39	2,66	2,92	3,46
120	0,68	1,66	1,98	2,36	2,62	2,86	3,37
∞	0,67	1,65	1,96	2,33	2,58	2,81	3,29

9.6.3. Xác định sai số hệ thống của phương pháp

Trong hóa phân tích, để đánh giá sai số hệ thống của một phương pháp, người ta thường phân tích một mẫu, trong đó có thành phần định lượng đã biết chắc chắn (có thể biết được nhờ vào một phương pháp chuẩn nào đó có độ chính xác cao và hầu như không bị sai số hệ thống, hoặc mẫu phân tích là mẫu chuẩn). Để biết phương pháp mới có mắc sai số hệ thống hay không, cần kiểm định giả thiết thống kê, so sánh giá trị trung bình ($\overline{x}$) là kết quả của phương pháp mới với giá trị biết trước (μ).

Giả sử μ là giá trị thật của thành phần cần xác định. Dựa vào phương pháp mới, ta tiến hành n lần xác định, cho ta kết quả trung bình $\overline{x}$ và độ lệch tiêu chuẩn s. Dựa vào ***chuẩn t (phương pháp kiểm tra Student t)*** người ta kiểm định giả thiết thống kê với các bước thực hiện như sau:

- Giả thiết: H_0: $\overline{x} = \mu$; H_a: $\overline{x} \neq \mu$
- Tính t: $t_{exp} = \frac{|\overline{x}-\mu|\sqrt{n}}{s}$ (9.18)
- So sánh t_{exp} với t tới hạn (t_{crit}) tương ứng độ tin cậy p (thường chọn 95%) và số bậc tự do f = n-1 (Bảng 9.5)
- Kết luận:

Nếu $t_{exp} \geq t_{crit}$, loại bỏ giả thiết H_0 hay $\overline{x}$ khác μ có ý nghĩa thống kê.

Nếu $t_{exp} < t_{crit}$, chấp nhận giả thiết H_0 hay $\overline{x}$ và μ không khác nhau về ý nghĩa thống kê.

Ví dụ 9.10

Hàm lượng của $K_2Cr_2O_7$ (có hàm lượng thật là 3,110). Dùng một phương pháp mới định lượng mẫu thử này cho kết quả sau 7 lần phân tích là: 3,080; 3,094; 3,107; 3,056; 3,112; 3,174; 3,198 (g/L); Hãy xem xét phương pháp có sai số hệ thống không?

Giải

- Giả thiết: H_0: $\overline{x} = \mu$; H_a: $\overline{x} \neq \mu$
- Tính: $\overline{x}$ = 3,117; s = 0,051; n = 7, t_{crit} = 2,447 (tra bảng chuẩn student t, với p = 95%; f = 6)

$$t_{exp} = \frac{|\mu - \overline{x}|\sqrt{n}}{S} = \frac{|3{,}117 - 3{,}110|\sqrt{7}}{0{,}051} = 0{,}3786$$

- So sánh: $t_{exp} < t_{crit}$
- Kết luận: phương pháp mới không có sai số hệ thống (p = 95%) hay phương pháp mới này đáng tin cậy.

9.6.4. So sánh độ chính xác của hai kết quả thực nghiệm - Chuẩn F

Để đánh giá độ chính xác của hai kết quả thuộc hai dãy thí nghiệm hoặc thuộc hai phương pháp khác nhau người ta dùng chuẩn F (Fisher),

đối với n kết quả người ta phân tích phương sai Anova. Trong phần này, chỉ trình bày dùng chuẩn F để đánh giá độ chính xác của hai kết quả thông qua việc so sánh hai phương sai.

Giả sử có hai kết quả thu được từ hai dãy thí nghiệm hoặc từ hai phương pháp với số lần n_1 và n_2, độ lệch chuẩn tương ứng s_1 và s_2. Để so sánh độ chính xác của hai kết quả này, ta so sánh hai phương sai. Các bước thực hiện như sau:

- Giả thiết: $H_0: s_1^2 = s_2^2$; $H_a: s_1^2 \neq s_2^2$
- Tính: $$F_{exp} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (9.19)$$

Trong đó: $s_1^2 > s_2^2$, vì vậy F_{exp} luôn lớn hơn 1.

So sánh giá trị F_{exp} với giá trị F_{crit} có độ tin cậy 95% (Bảng 9.6) và số bậc tự do $f_1 = n_1 - 1$, $f_2 = n_2 - 1$, nếu:

$F_{exp} < F_{crit}$: độ chính xác của hai kết quả khác nhau **không** có ý nghĩa thống kê

$F_{exp} > F_{crit}$: độ chính xác của hai kết quả khác nhau **có** ý nghĩa thống kê.

Ví dụ 9.11

Kết quả 7 lần cân 1 đồng xu bằng phương pháp A có $s_A^2 = 0{,}00259$. Sau 5 lần phân tích theo phương pháp B có $s_B^2 = 0{,}00138$. Hãy xét xem độ chính xác của hai phương pháp có khác nhau không?

Giải

- Giả thiết: $H_0: s_1^2 = s_2^2$; $H_a: s_1^2 \neq s_2^2$
- Tính

$$F_{exp} = \frac{s_A^2}{s_B^2} = \frac{0{,}00259}{0{,}00138} = 1{,}88$$

- Tra Bảng 9.6 tìm giá trị $F_{crit}(0{,}05, 6, 4)$ là 6,16. Do $F_{exp} < F_{crit}$, chấp nhận giả thiết H_0 hay độ chính xác của hai phương pháp là như nhau (p = 95%).

Bảng 9.6: *BẢNG GIÁ TRỊ F VỚI ĐỘ TIN CẬY 95%*

Bậc tự do (mẫu số)	Bậc tự do (tử số)							
	2	3	4	5	6	12	20	∞
2	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,41	19,45	19,50
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,74	8,66	8,53
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	5,91	5,80	5,63
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,68	4,56	4,36
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,00	3,87	3,67
12	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,69	2,54	2,30
20	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,28	2,12	1,84
∞	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	1,75	1,57	1,00

9.6.5. So sánh hai giá trị trung bình

Để so sánh hai trị số trung bình người ta dùng chuẩn t, so sánh n giá trị trung bình dùng chuẩn Duncan. Trong phần này chỉ trình bày dùng **chuẩn t** so sánh hai trị số trung bình.

Giả sử định lượng hoạt chất trong một mẫu bằng hai phương pháp có kết quả $\bar{x}_A$ và $\bar{x}_B$ với số lần thực nghiệm n_A, n_A, độ lệch chuẩn s_A, s_B. Cần đánh giá xem hai kết quả khác nhau có ý nghĩa thống kê hay không với giả thiết: H_0: $\overline{x_A} = \overline{x_B}$; H_a: $\overline{x_A} \neq \overline{x_B}$, ta thực hiện các bước sau:

- Trước hết, so sánh độ chính xác của hai phương pháp theo chuẩn F (độ tin cậy 95%).

  Nếu $F_{exp} \leq F_{crit}$: độ chính xác hai kết quả khác nhau không có ý nghĩa thống kê hay độ lệch chuẩn s_1 và s_2 thuộc cùng một tập hợp, tính độ lệch chuẩn chung (độ lệch chuẩn gộp, s_{pooled}) của hai tập kết theo công thức (9.20):

$$s_{pooled} = \sqrt{\frac{(n_A-1)s_A^2 + (n_B-1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}} \qquad (9.20)$$

  Tính t_{exp} theo công thức (9.21):

$$t_{exp} = \frac{|\overline{x_A} - \overline{x_B}|}{s_{pooled}\sqrt{\frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B}}} \qquad (9.21)$$

  Giá trị t_{exp} được so sánh với với giá trị t_{crit} với độ tin cậy 95%, bậc tự do (f) là $n_A + n_B - 2$.

- Nếu $F_{exp} > F_{crit}$: hai phương pháp có độ chính xác khác nhau có ý nghĩa thống kê. Trong trường hợp này tính t_{exp} theo công thức (9.22).

$$t_{exp} = \frac{|\overline{x_A} - \overline{x_B}|}{\sqrt{\frac{s_A^2}{n_A} + \frac{s_B^2}{n_B}}} \quad (9.22)$$

Giá trị t_{exp} được so sánh với với giá trị t_{crit} với độ tin cậy 95%, bậc tự do (f') được tính theo công thức (9.23).

$$f' = \frac{(\frac{s_A^2}{n_A} + \frac{s_B^2}{n_B})^2}{\frac{(s_A^2/n_A)^2}{(n_A+1)} + \frac{(s_B^2/n_B)^2}{(n_B+1)}} - 2 \quad (9.23)$$

Vì bậc tự do là số nguyên nên f' được làm tròn đến số nguyên gần nhất theo quy tắc làm tròn số.

- So sánh t_{exp} và t_{crit}, nếu $t_{exp} < t_{crit}$ chấp nhận H_0, hai kết quả trung bình $\overline{x_A}$ và $\overline{x_B}$ khác nhau không có ý nghĩa thống kê, chúng cùng đại diện cho một giá thực. Nếu $t_{exp} \geq t_{crit}$: bác bỏ giả thiết H_0, hai kết quả trung bình $\overline{x_A}$ và $\overline{x_B}$ khác nhau có ý nghĩa thống kê.

Ví dụ 9.12

Kết quả cho hai thí nghiệm riêng biệt để xác định khối lượng của một đồng xu lưu thông của Mỹ được cho ở Bảng dưới đây. Xác định xem có sự khác biệt giá trị trung bình của hai lần phân tích này hay không?

	Lần phân tích A	Lần phân tích B
	3,080	3,052
	3,094	3,141
	3,107	3,083
	3,056	3,083
	3,112	3,048
	3,174	
	3,198	
$\overline{x}$	3,117	3,081
s	0,051	0,037
s^2	0,00259	0,00138

Giải

- Bước đầu, chúng ta phải xác định liệu phương sai cho hai lần phân tích có khác biệt đáng kể hay không. Điều này được thực hiện bằng cách sử dụng kiểm tra F như được nêu trong ví dụ 9.12.

$$F_{exp} = \frac{s_A^2}{s_B^2} = \frac{0,00259}{0,00138} = 1,88$$

- Vì $F_{exp} < F_{crit}$ (0,05, 6, 4) nên không có sự khác biệt đáng kể phương sai cho hai lần phân tích, nên độ lệch chuẩn gộp với 10 bậc tự do được tính toán.

$$s_{pooled} = \sqrt{\frac{(n_A-1)s_A^2 + (n_B-1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}}$$

$$= \sqrt{\frac{(7-1)(0,00259)+(5-1)(0.00138)}{7+5-2}}$$

$$= 0,0459$$

- So sách giá trị trung bình hai lần phân tích dựa vào kiểm định giả thiết: H_0: $\overline{x_A} = \overline{x_B}$; H_a: $\overline{x_A} \neq \overline{x_B}$.

- Tính t_{exp} theo công thức (9.22).

$$t_{exp} = \frac{|\overline{x_A} - \overline{x_B}|}{s_{pooled}\sqrt{\frac{1}{n_A}+\frac{1}{n_B}}} = \frac{|3.117-3,081|}{0.0459\sqrt{\frac{1}{7}+\frac{1}{5}}} = 1,34$$

Tra Bảng 9.5 tìm giá trị t_{crit}(0,05, 10) là 2,23. Vì $t_{exp} < t_{crit}$ nên giả thiết H_0 được chấp nhận hay không có bằng chứng nào cho thấy hai tập kết quả có sự khác biệt đáng kể ở mức ý nghĩa được chọn.

Ví dụ 9.13

Phần trăm khối lượng Na_2CO_3 trong soda tro có thể được xác định bằng

Nhà phân tích A	Nhà phân tích B
86,82	81,01
87,04	86,15
86,93	81,73
87,01	83,19
86,20	80,27
87,00	83,94

chuẩn độ acid - base. Kết quả thu được của hai nhà phân tích được hiển thị dưới đây. Xác định có hay không khác biệt về giá trị trung bình của chúng có ý nghĩa ở α = 0,05?

Giải

- Tính giá trị trung bình và độ lệch chuẩn:

$$\overline{x_A} = 86{,}83\% \text{ ; } s_A = 0{,}32$$

$$\overline{x_B} = 82{,}71\% \text{ ; } s_B = 2{,}16$$

- Kiểm tra giả thiết: H_0: $s_1^2 = s_2^2$; H_a: $s_1^2 \neq s_2^2$ xem có sử dụng độ lệch chuẩn chung (s_{pooled}) để tính toán được không.

$$F_{exp} = \frac{s_B^2}{s_A^2} = \frac{(2{,}16)^2}{(0{,}32)^2} = 45{,}6$$

Tra bảng F_{crit} (0,05, 5, 5) là 7,15. Vì $F_{exp} > F_{crit}$ nên giả thiết H_0 không được chấp nhận. Giả thiết H_a được chấp nhận nghĩa là các phương sai khác nhau đáng kể. Do đó, không thể tính toán độ lệch chuẩn gộp thay cho s_A và s_B.

- Kiểm tra giả thiết: H_0: $\overline{x_A} = \overline{x_B}$; H_a: $\overline{x_A} \neq \overline{x_B}$

Áp dụng phương trình (9.23) để tính t_{exp}.

$$t_{exp} = \frac{|\overline{x_A} - \overline{x_B}|}{\sqrt{\frac{s_A^2}{n_A} + \frac{s_B^2}{n_B}}} = \frac{|86{,}83 - 82{,}71|}{\sqrt{\frac{0{,}32^2}{6} + \frac{2{,}16^2}{6}}} = 4{,}62$$

Bậc tự do được tính dựa vào phương trình (9.24):

$$f' = \frac{(\frac{s_A^2}{n_A} + \frac{s_B^2}{n_B})^2}{\frac{(s_A^2/n_A)^2}{(n_A+1)} + \frac{(s_B^2/n_B)^2}{(n_B+1)}} - 2 = \frac{(\frac{0{,}32^2}{6} + \frac{2{,}16^2}{6})^2}{\frac{(0{,}32^2/6)^2}{(6+1)} + \frac{(2{,}16^2/6)^2}{(6+1)}} = 5{,}3 \approx 5$$

Tra bảng t_{crit} (0,05, 5) là 2,57. Kết quả cho thấy $t_{exp} > t_{crit}$ nên giả thiết H_0 bị loại bỏ, chấp nhận giả thiết H_a nghĩa là giá trị trung bình phần trăm khối lượng Na_2CO_3 được báo cáo bởi hai nhà phân tích khác nhau đáng kể ở mức ý nghĩa đã chọn.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

9.1. Giải thích sự khác nhau giữa: độ đúng và độ chính xác, sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên, sai số tuyệt đối và sai số tương đối, khoảng tin cậy và độ tin cậy.

9.2. Nguồn gốc của sai số hệ thống? Cho ví dụ minh họa.

9.3. Trình bày cách đánh giá sai số hệ thống của một phương pháp.

9.4. Một sinh viên cân một mẫu để pha thuốc thử trên cân phân tích khối lượng là 1,2435. Nhưng bạn cùng nhóm cân lại mẫu đó cho kết quả 1,2437. Đây là sai số gì? Giải thích?

9.5. Một phép phân tích được thực hiện 7 lần với kết quả $\overline{x}$= 3,1172 g và độ lệch chuẩn mẫu s = 0,051. Hàm lượng thực của mẫu nằm trong khoảng nào với độ tin cậy là 95%

9.6. Cho các số liệu sau: 17,54; 17,59; 17,65; 17,90; 17,94; 18,00. Kiểm tra bảng số liệu có dữ liệu ngoại lai hay không?

9.7. Hàm lượng sắt (ppm) trong mẫu đất được xác định bằng phương pháp quang phổ với các kết quả như sau: 3,067; 3,049; 3,039; 2,514; 3,048; 3,079; 3,094; 3,109. Kết quả phân tích có mắc sai số thô không (α=0,05)? Biểu diễn kết quả phân tích với mức ý nghĩa α= 0,05.

9.8. Cho mối quan hệ $S_{meas} = \bar{k}C_A + S_{reag}$ Tính C_A, tìm sự không chắc chắn tuyệt đối và tương đối của C_A biết $S_{meas} = 24{,}37 \pm 0{,}02$; $S_{reag} = 0{,}96 \pm 0{,}02$, $k = 0{,}186 \pm 0{,}003\ ppm^{-1}$

9.9. Dung dịch chuẩn Mn^{2+} được điều chế bằng cách cho 0,250 g Mn vào 10,00 ml dung dịch HNO_3 đậm đặc (sử dụng ống đong), sau đó cho vào bình định mức 100ml, thêm nước cất tới vạch. Lấy 10,00ml dung dịch bằng pipette cho vào bình định mức 500 ml và pha loãng tới vạch.

Tính nồng độ phần triệu của Mn^{2+} và xác định sự không chắc chắn của kết quả.

Nếu thể tích HNO_3 đậm đặc được lấy bằng pipette thì độ không chắc chắn của kết quả đo là bao nhiêu?

9.10. Biểu diễn kết quả, sự không chắc chắn tuyệt đối và phần trăm tương đối của sự mở rộng sai số sau:

a. [6,75 (±0,03) + 0,843 (±0,001)] - 7,021 (± 0,001) = ?

b. [19,97 (±0,04) + 0,0030 (±0,0001)] +1,29 (± 0,08) = ?

c. [2,43 (±1)] x [(760 ± 2) : (1,006 ±0,006)] = 183578,5 = ?

d. 2,016 4 (±0,000 8) + 1,233 (±0,002) + 4,61 (±0,01) = ?

e. 2,016 4 (±0,000 8) $\times 10^3$ + 1,233 (±0,002) x 10^2 + 4,61 (±0,01) $\times 10^1$ = ?

f. $[3,14 (\pm 0,05)]^{1/3}$ = ?

g. log [3,14 (±0,05)] = ?

9.11. Đọc kết quả thể tích dung dịch NaOH cần tiêu tốn để chuẩn độ 10,00 ml dung dịch $H_2C_2O_4$ trong ba lần (n = 3) với các kết quả sau: 10,90; 10,90; 10,95 ml. Tính biên giới tin cậy (theo 2 cách) của V_{NaOH} với độ tin cậy 95 %. Biết $\sigma_{burette\ 25\ ml}$ = 0,030 ml.

ĐÁP SỐ BÀI TẬP

CHƯƠNG 1

1.3. (1) Xác định đối tượng phân tích

(2) Lựa chọn quy trình phân tích phù hợp

(3) Thu thập mẫu đại diện

(4) Xử lý mẫu: chuyển mẫu đại diện thành mẫu phù hợp cho phương pháp phân tích. Ví dụ, chuyển mẫu dạng rắn thành mẫu lỏng. Trong nhiều trường hợp, cần làm giàu hoặc pha loãng nồng độ chất phân tích hoặc loại bỏ các yếu tố ảnh hưởng.

(5) Tiến hành phân tích: Đo đạc lặp lại nhiều lần

(6) Tính toán kết quả, dự đoán sự không chắc chắn của kết quả đo

(7) Đánh giá kết quả: Dựa trên kết quả phân tích, xác định những bước tiếp theo có thể cần thực hiện

1.4. 2,7010 có 5 CSCN

0,04720 có 4 CSCN

1,50 có 3 CSCN

1,105 có 4 CSCN

0,007 có 1 CSCN

1.5. Làm tròn

a. 3,219 b. 3,247 c. 0,156 d. 2,1 e. 2,01

9.6 a. 0,652 b. 4,9 c. 53 d. 0,1

9.7 a. $1{,}021 + 2{,}69 = 3{,}71$

b. $12{,}3 \ - 1{,}63 = 10{,}7$

c. $4{,}31 \times 9{,}2 = \ 4{,}0.10^{1}$

d. $0{,}0602 \ \div (2{,}113.10^{4}) = \ 2{,}85.10^{-6}$

e. $\log(4{,}218.10^{12}) = 12{,}6251$

f. $\text{ati}\log(-3{,}22) = \ 6{,}0.10^{-4}$

g. $10^{2{,}384} = \ 2{,}42.10^{2}$

CHƯƠNG 2

2.2. a. 0,195 b. 3,13 c. 0,01041 d. 0,1607
e. 1,80 f. 2,40

2.3. a. 0.159 b. 10,848 c. 9,924 d. 0.0492
e. 0,0204 f. 0,0121 g. 0,0428

2.4. a. Hòa tan 2,8 gam KOH vào nước, pha loãng thành 500 ml dd.
b. Hòa tan 2,2 gam NaCl vào nước, pha loãng thành 250 ml dd.
c. Hòa tan 36 gam glucose vào nước, pha loãng thành 100 ml dd.
d. Pha loãng 4,2 ml dd HCl 12,0M thành 500 ml.
e. Pha loãng 12 ml dd NaOH 2,0M thành 100 ml.
f. Pha loãng 1,5 ml dd $H_2SO_4$18M thành 2 lít.

2.5. a. 1,6g b. 1,0 ml c. 7,1g

2.6. 113,043g

2.7. 8,58 lít

2.8. 0,001077 g/ml

2.9. a. 55,6 ml b. 1,80

2.10. 0,1020 N T = 0,006023 g/ml

2.11. a. Hòa tan 11 g KOH vào nước và định mức tới 2,00 lít
b. Hòa tan 6,3 g $Ba(OH)_2.8H_2O$ vào nước và định mức tới 2,00 lít
c. Pha loãng 90,0 ml dung dịch đậm đặc thành 2,00 lít

CHƯƠNG III

3.5. 0,50%

3.6. Số mol $CaO = \frac{0,261}{40+16} \rightarrow$ Số mol Ca^{2+} = Số mol CaO = $\frac{261}{56000}$

% $CaCO_3 = \frac{\frac{261}{56000} \times 100}{0,4821} \times 100 = 96,68\%$

3.7. 4,015 %

3.8. % Pb trong mẫu khô của mẫu 1 và mẫu 2 đều bằng nhau (24,4%).

3.9. %Cu = 42,04 % %Sn = 4,00 % %Zn = 53,96%

3.10. $[Ca^{2+}] = 3{,}36.10^{-3}$ M = $3{,}36.10^{-3} \times 10^3 \times 40 = 1{,}34 \times 10^2$ ppm

$[Mg^{2+}] = 2{,}42.10^{-3}$ M = $2{,}42.10^{-3} \times 10^3 \times 24 = 58{,}1$ ppm

3.11. $\%CaCl_2 = 15{,}88\%$; $\%Ca(NO_3)_2 = 84{,}12\%$

3.12. 1,0236 %

CHƯƠNG IV

4.5 a. 36,77% b. 50,81%

4.6. a. Kỹ thuật chuẩn độ ngược

b. 0,098N

4.7. 47,1%

4.8. 0,8517 mgCO/L

4.9. Số mol $SCN^- = \frac{0{,}1144 \times 21{,}30}{1000} = 0{,}002437$ mol

Số mol $Hg^{2+} = \frac{Số\ mol\ SCN^-}{2} = \frac{0{,}002437}{2}$ mol

Khối lượng $Hg^{2+} = \frac{0{,}002437}{2} \times 200{,}59$

$\%\ Hg = \frac{0{,}002437}{2} \times 200{,}59 \times \frac{100}{3{,}776} = 6{,}47\%$

CHƯƠNG V

5.1. 0,258 M

5.2. α =1,35%; $K = 1{,}82.10^{-5}$.

5.3. a. 2,85 b. 10,63

5.4. 5,73

5.5. 10,25

5.6. $K_{tp} = 5{,}6.10^{-10}$; pH=5,63

5.7. a. 4,73 b. 5,43 c. 3,03.

5.8. a. 3,54 b. 1,2

5.9. a. $[H^+] = 3{,}65.10^{-3}$ pH = 2,44

b. $[OH^-] = 2{,}08.10^{-6}$ pH = 8,32

c. $[OH^-] = 3{,}33.10^{-2}$ pH = 12,52

d. $[H^+] = 1{,}260.10^{-4}$ pH = 3,90

5.10. Trước khi thêm acid vào: pH = 3,272

Sau khi thêm acid mạnh: pH = 3,131

ΔpH = - 0,141

5.11. a. Lấy HCOOH 0,175 M và HCOONa 0,200 M theo tỷ lệ 4/5.

b. Trộn lẫn 442 ml dung dịch Na_2CO_3 0,300 M với 558 ml dung dịch HCl 0,200 M.

5.12. a. 126,066 g b. 63,033 g

5.13. 15,1%

5.14.

Dung dịch	Thành phần	Nồng độ (mg/ml)
(a)	NaOH	NaOH 4,313
(b)	$NaHCO_3$ và Na_2CO_3	$NaHCO_3$ 4,358 và Na_2CO_3 7,985
(c)	NaOH và Na_2CO_3	NaOH 4,396 và Na_2CO_3 3,455
(d)	Na_2CO_3	Na_2CO_3 8,215
(e)	$NaHCO_3$	$NaHCO_3$ 13.462

5.15.

V_{KOH} (%)	0,0	1,0	5,0	9,0	9,9	10,0	10,1	12,0
pH	3,0	4,05	5,0	5,95	7,0	8,98	10,96	12,256

5.16.

V_{KOH} (%)	0,0	1,0	5,0	9,0	9,9	10,0	10,1	12,0
pH	11,0	9,95	9,00	8,05	7,0	5,02	3,04	1,75

5.17. 2,47

5.18. 0,100M

5.19. a. $pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2) = 8{,}34$

→ Chỉ thị phenolphthalein (không màu → hồng)

b. $pH = 7 + \frac{1}{2}(4{,}37 + \log 0{,}025) = 8{,}38$

→ Chọn chỉ thị phenolphthalein chuyển từ không màu sang hồng (8,3-10)

c. $pH = \frac{1}{2}(9{,}96 + \log 0{,}025) = 5{,}78$

→ Chọn chỉ thị methyl đỏ (4,2 – 6,2) : Đỏ → vàng.

5.20.

a. 46,55 % $Na_2B_4O_7$

b. 88,23 % $Na_2B_4O_7.10\ H_2O$

c. 32,21 % B_2O_3

d. 10,00 % B

5.21. 23,7 %

5.22. 0,1214 g $H_2C_4H_4O_6$/ 100 ml mẫu

CHƯƠNG VI

6.4. Tại 5,00 ml, pMg = 1,39. Tại 50,00 ml, pMg = 4,94.

Tại 51,00 ml, pMg = 6,57.

6.5. a. 0,0193M b. 0,776 mg MgO/ml c. 1,54 mg Fe_2O_3/ml

6.6. 0,01032 M

6.7. Phản ứng với Ca^{2+}

$$n_{Ca^{2+}} = 0{,}0100.\frac{50{,}00}{1000} = 0{,}500 \text{ mmol}$$

$$\rightarrow V_{EDTA} = \frac{0{,}500}{0{,}0500}.1000 = 10{,}0 \text{ (ml)}$$

Tương tự, $V_{EDTA} = 10{,}0$ (ml)khi phản ứng với Al^{3+}

$$[VO^{2+}] = \frac{0{,}01.10}{29{,}9} = 3{,}34.10^{-3} \text{ M}$$

6.8. Ta có $V_{eq} = \frac{25{,}00 \times 0{,}02026}{0{,}03855} = 13{,}14$ ml

Tại pH = 6,00, hằng số bền biểu kiến :

$K' = \alpha_Y K = 2{,}2.10^{-3} 2{,}0.10^{16} = 4{,}4.10^{13}$

Tại V_{EDTA} = 12,00 ml (trước tương đương)

$$pCo = -\log\left(\frac{25{,}00 \times 0{,}02026 - 12{,}00 \times 0{,}03855}{25{,}00 + 12{,}00}\right) = 2{,}93$$

Tại điểm tương đương $[Co^{2+}] = C_{EDTA}$. Khi đó:

$$pCo = -\log\sqrt{\frac{[CoY^{2-}]}{K'}} = -\log\sqrt{\frac{\frac{25{,}00 \times 0{,}02026}{38{,}14}}{4{,}4.10^{13}}} = 7{,}76$$

Tại V_{EDTA} = 14,00 ml (sau tương đương)

$$pCo = -\log\frac{[CoY^{2-}]}{[EDTA]K'} = -\log\left(\frac{25{,}00 \times 0{,}02026}{(14{,}00 - 13{,}14)0{,}03855 \times 4{,}4.10^{13}}\right) = 12{,}4$$

6.9. a. 15,03 b. 15,05 c. 16,30 d. 17,02 e.17,69

6.10. a. 50,0 ml b. 4,93; 9,53; 11,11

6.11. 0,0200M

6.12. 323,9 mg Ca^{2+}; 256,4 mg Mg^{2+}

6.13. a. 32,28 ml

b. 149,9 ml

6.14. a. $Tl^{+} + 4H^{+} + SO_4^{2-} \rightarrow Tl^{3+} + SO_2 + 2H_2O$

$Tl^{3+} + MgY^{2-} \rightarrow TlY^{-} + Mg^{2+}$

$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MgY^{2-} + 2\,H^{+}$

$Mg^{2+} +$ ETOO $\rightarrow$ Mg-ETOO (đỏ)

Mg-ETOO + $H_2Y^{2-} \rightarrow MgY^{2-} + 2\,H^{+}$ + ETOO (xanh)

b. Kỹ thuật chuẩn độ thế

c.11,64 %

CHƯƠNG VII

7.1. Tại 49,5 ml, pAg = 5,95; pCl = 4,0

Tại 50,5 ml, pAg = 4,00; pCl = 5,95

7.2. 4,18 – 8,11

7.3.

$V(AgNO_3)$, mL	10,00	18,00	19,98	20,00	20,02	22,00
pI	3,40	4,16	6,18	8,04	10,90	11,85

7.4. a. 44,97 ml b. 22,21 ml c. 40,20 ml

7.8. 0,2897 %

7.9. $P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$

$3AgNO_3 + H_3PO_4 \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow + 3HNO_3$

$AgNO_3$ (dư) + KSCN $\rightarrow$ AgSCN + KNO_3

2,59 %

7.10. 0,0747N; 0,002645 g/ml.

7.11. 17,76 %(w/w)

7.12. pH = 2,27

7.13. 34,85 %

7.14. 56,13 %

7.15. 87,6 %

7.16. V_{Ag} = 36,85 – 0,71 = 36,14 (ml)

Ta có: $n_{Ag^+} = n_{KCl} + n_{NaBr}$

$$M_{Ag}V_{Ag} = \frac{m_{KCl}}{74,551} + \frac{m_{NaBr}}{102,894}$$

$$M_{Ag}V_{Ag} = \frac{m_{KCl}}{74,551} + \frac{0,3172 - m_{KCl}}{102,894}$$

$$\frac{36,19}{1000}\ 0,1120 = \frac{m_{KCl}}{74,551} + \frac{0,3172 - m_{KCl}}{102,89}$$

$\rightarrow m_{KCl} = 0,2614(g)$

$\rightarrow m_{NaBr} = 0,3172 - 0,2614 = 0,0558$ (g)

$$\%m_{KCl} = \frac{0,2614}{0,3172}100 = 82,41\%$$

$$\%m_{NaBr} = 100 - 82,41 = 17,59\%$$

CHƯƠNG VIII

8.7. V = 50,0 ml $\rightarrow$ E_{dd} = 0,77 + 0,059 lg1 = 0,77 V

V = 90,0 ml $\rightarrow$ E_{dd} = 0,77 + 0,059 lg9 = 0,829 V

V = 99,0 ml $\rightarrow$ E_{dd} = 0,77 + 0,059 lg99 = 0,889 V

V = 99,9 ml → E_{dd} = 0,77 + 0,059 lg999 = 0,947 V

8.8. a. V_{eq} = 12,50 ml

b. V =12,30 ml; E_{eq} = 0,876 V

V_{eq} = 12,50 ml; E_{dd} =1,308 V

V =12,70 ml; E_{dd}=1,395 V

8.9. a. MnO_4^- + $8H^+$ + 5e ⇌ Mn^{2+} + $4H_2O$

H_2O_2 - 2e ⇌ $2H^+$ + O_2

b. Khi thêm 50,00 ml: E = 0,701V

- Thiếu 1% (hay V = 59,94 ml) E = 0,768 V

- Tại tương đương: E = 1,273 V

- Thừa 1% ($V_{dư}$ = 0,06 ml) E = 1,42 V

- Chỉ thị phù hợp: Diphenylamine sulfonic acid, Diphenylbenzidine sulfonic acid, tris(2,2' – binidine)sắt

8.10. a. 0,0100 N; 0,00200 M

b. Bước nhảy: 0,947 - 1,50 V

Tại điểm tương đương: E =1,41 V

8.11. - Khi thiếu 1%: E = 0,213 V

- Tại tương đương: E = 1,074 V

- Thừa 1%: E = 1,365 V

8.12. a. Phản ứng: $2Ce^{4+}$ + $2H_2O$ + U^{4+} ⇌ $2Ce^{3+}$ + UO_2^{2+} + $4H^+$

b. Khi thêm 5,00 ml: E = 0.316 V

Thiếu 1% (hay V = 24.75 ml): E = 0.393 V

Tại tương đương: V = 25,0 ml; E = 0.703 V

Thừa 1%; V = 25,25 ml; E =1,322 V

Chỉ thị phù hợp nhất: diphenyl amin (E^o =0,75 V)

8.13. 40,4 %

8.14. 99,4%

8.15. 6,875 %

8.16. 37,08 %

8.17. 42,0%

8.18. 78,67 %

8.19. % Cu = 11,43 %

8.20. 19,6%

CHƯƠNG IX

9.5.

$\mu = \bar{x} \pm \varepsilon$; t = 2,447; n = 7

$\varepsilon = \frac{t_s}{\sqrt{n}} = \frac{2,447(0,051)}{\sqrt{7}} = 0,047g$

$\mu = 3,117 \pm 0,047$

9.7.

a. Các số liệu theo thứ tự tăng dần:

2,514 3,039 3,048 3,049 3,067 3,079 3,049 3,102 3,109

$Q_{exp} = \frac{|X_{n+}X_{n-1}|}{X_{max}-X_{min}} = \frac{|3,039-2,541|}{3,109-2,514} = 0,882$

Ta có:

$Q_{crit} = 0,498$; $Q_{exp} > Q_{crit} \rightarrow$ giá trị (2,514) bị loại bỏ

b. $\mu = 3,073 \pm 0,022$

9.8. $C_A = \frac{S_{meas} - S_{reag}}{k} = \frac{24,37 - 0,96}{0,186} = 125,9$ (ppm)

$S_{C_A} = \sqrt{(0,02)^2 + (0,02)^2} = 0,028$

$\frac{S_{C_A}}{C_A} = \sqrt{(\frac{0,028^2}{23,41^2} + \frac{0,003^2}{0,0186^2})} = 0,0162$

$\Delta C_A = 0,0162 \times 152,56 = \pm 2,0$ (ppm)

9.9. a. V_1: bình định mức 100 ml ($\pm$0,08)

V_2: thể tích pipette 10 ml ($\pm$0,02)

V_3: bình định mức 500 ml ($\pm$0,20)

$n = \frac{0,250}{MV_1} \times V_2 \rightarrow m = \frac{0,25}{MV_1} \times V_2 \times M = \frac{0,25\,V_2}{V_1}$

$\rightarrow ppm = \frac{0,25V_2}{V_1V_3} \times 10^6$

ppm = 50,00 ± 0,11

b. Không thay đổi

9.11.

$$\overline{V} = \frac{(10{,}90+10{,}91+10{,}91)}{3} = 10{,}907 \text{ (ml)}$$

Dựa vào phân phối chuẩn Gaussian

$$\varepsilon_{0,95,V-NaOH} = \frac{z x \sigma_{burette}}{\sqrt{N}} = \frac{1{,}96 x 0{,}030}{\sqrt{3}} = 0{,}034$$

$$V_{NaOH} = \overline{V} \pm \varepsilon_{0.95,V-NaOH} = 10{,}907 \pm 0{,}034$$

Dựa vào phân phối chuẩn Student

Với các kết quả đo V= 10,90; 10,90; 10,95 ml → s = 0.02887

$$\varepsilon_{0,95,V-NaOH} = \frac{t x s}{\sqrt{N}} = \frac{4.30 x 0.02887}{\sqrt{3}} = 0{,}072$$

$$V_{NaOH} = \bar{V} \pm \varepsilon_{0.95,V-NaOH} = 10{,}907 \pm 0{,}072$$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Daniel C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, W. H. Freeman and Company New York, Eighth Edition, 2010.

2. Daniel C. Harris, *Solutions Manual for Quantitative Chemical Analysis*, W. H. Freeman and Company New York, Eighth Edition, 2010.

3. David Harvey, *Modern analytical chemistry*, Mc Graw Hill Internatioal Publichser, 2004.

4. Douglas A. Skoog, Donald M.West, F. James Holler, *Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing, Sixth Edition, 1994.

5. F. W. Fifield, D. Kealey, *Principles and Practice of Analytical Chemistry*, Blackwell Science Ltd, USA, 2000.

6. John Kenkel, *Analytical Chemistry for Technicians*, CRC Press LLC, Printed in the United States of America, 2003.

7. Lâm Ngọc Thụ, *Cơ sở Hóa phân tích*, NXB Giáo dục, Hà Nội – 2000.

8. Nguyễn Thạc Cát, Đào Hữu Vinh, Từ Vọng Nghi, *Cơ sở lý thuyết hóa học*, NXB Đại học và Trung học Chuyên nghiệp, Hà Nội, 1980.

9. Nguyễn Tinh Dung, *Hóa phân tích. Phần 3,* NXB Giáo dục, Hà Nội, 2003.

10. Nguyễn Tinh Dung, *Hóa học phân tích, phần I và phần II*, NXB Giáo dục, 1981.

11. P. P. Konoxtelev, Nguyễn Trọng Biểu, Mai Hữu Đua, Nguyễn Viết Huệ, Lê Ngọc Khánh, Trần Thanh Sơn, Mai Văn Thanh dịch, *Chuẩn bị dung dịch cho phân tích hóa học*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 1974.

12. PGS.TS Nguyễn Văn Sức, *Giáo trình Hóa phân tích môi trường*, NXB Đại học Quốc Gia, TP HCM, 2014.

13. PGS.TS Võ Thị Bạch Huệ, *Hóa phân tích, Tập 1,* NXB Giáo dục. Hà Nội, 2007.

14. Pradyot Patnaik, *Handbook of Environmental Analysis*, CRC Press is an imprint of the Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York, 2nd ed, 2010.

15. Taylor & Francis Group, *Handbook of Environmental Analysis*, New York, 2010.

16. V. N. Alecxeiep (người dịch Lê Thị Vinh), *Phân tích định lượng*, NXB Giáo dục, Hà Nội, 1971.

PHỤ LỤC

1. THẾ OXY HÓA – KHỬ TIÊU CHUẨN (Ở 25^0C)

Nguyên tố	Phản ứng	E^0	Ghi chú
Ag	$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag(s)$	0,7993	
	$Ag_2C_2O_4(s) + 2e \leftrightarrow 2Ag(s) + C_2O_4^{2-}$	0,465	
	$AgBr(s) + e \leftrightarrow Ag(s) + Br^-$	0,071	
	$AgI(s) + e \leftrightarrow Ag(s) + I^-$	-0,152	
	$Ag_2S(s) + H^+ + 2e \leftrightarrow 2Ag(s) + SH^-$	-0,272	
Al	$Al^{3+} + 3e \leftrightarrow Al(s)$	-1,677	
	$AlF_6^{3-} + 3e \leftrightarrow Al + 6F^-$	-2,069	
As	$H_3AsO_3 + 3H^+ + 3e \leftrightarrow As + 3H_2O$	0,2475	
Au	$Au^+ + e \leftrightarrow Au$	1,69	
	$Au^{3+} + 2e \leftrightarrow Au^+$	1,41	
B	$B_4O_7^{2-} + 14H^+ + 12e \leftrightarrow 4B + 7H_2O$	-0,792	
	$B(OH)_3 + 3H^+ + 3e \leftrightarrow B + 3H_2O$	-0,889	
Ba	$Ba^{2+} + Hg + 2e \leftrightarrow Ba$ (trong Hg)	-1,717	
	$Ba^{2+} + 2e \leftrightarrow Ba$	-2,906	
Be	$Be^{2+} + 2e \leftrightarrow Be$	-1,968	
Bi	$Bi^{3+} + 3e \leftrightarrow Bi$	0,308	
	$2B + 6H^+ + 6e \leftrightarrow B_2H_6$	-0,150	
Br	$BrO_4^- + 2H^+ + 2e \leftrightarrow BrO_3^- + H_2O$	1,745	
	$BrO_3^- + 6H^+ + 5e \leftrightarrow \frac{1}{2}Br_2(l) + 3H_2O$	1,513	
	$Br_2(aq) + 2e \leftrightarrow 2Br^-$	1,098	
	$Br_3^- + 2e \leftrightarrow 3Br^-$	1,062	
	$BrO^- + H_2O + 2e \leftrightarrow Br^- + 2OH^-$	0,766	
	$BrO_3^- + 3H_2O + 6e \leftrightarrow Br^- + 6OH^-$	0,613	
	$CH_3OH + 2H^+ + 2e \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	0,583	
	$H_2CO + 2H^+ + 2e \leftrightarrow CH_3OH$	0,237	
	$HCO_2H + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2CO + H_2O$	0,029	
	$CO_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow CO + H_2O$	-0,1038	
	$CO_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow HCO_2H$	-0,114	
	$2CO_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2C_2O_4$	-0,432	

Nguyên tố	Phản ứng	E^0	Ghi chú
Ca	$Ca^{2+} + 2e \leftrightarrow Ca$	-2,868	
Cd	$Cd^{2+} + 2e \leftrightarrow Cd$	-0,402	
	$Cd(NH_3)_4^{2+} + 2e \leftrightarrow Cd + 4NH_3$	-0,613	
Ce	$Ce^{4+} + e \leftrightarrow Ce^{3+}$	1,70 1,44 1,61 1,47	$HClO_4$ 1M H_2SO_4 1M HNO_3 1M HCL 1M
	$Ce^{3+} + 3e \leftrightarrow Ce$	-2,336	
Cl	$ClO_3^- + 6H^+ + 5e \leftrightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + 3H_2O$	1,458	
	$Cl_{2(aq)} + 2e \leftrightarrow 2Cl^-$	1,396	
	$Cl_{2(g)} + 2e \leftrightarrow 2Cl^-$	1,360	
	$ClO_4^- + 2H^+ + 2e \leftrightarrow ClO_3^- + H_2O$	1,226	
	$ClO_3^- + 2H^+ + e \leftrightarrow ClO_2 + H_2O$	1,130	
Co	$Co^{3+} + e \leftrightarrow Co^{2+}$	1,92 1,817 1,850	H_2SO_4 8M HNO_3 4M
	$Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+} + e \leftrightarrow Co(NH_3)_5(H_2O)^{2+}$	0,37	NH_4NO_3 1M
	$Co(NH_3)_6^{3+} + e \leftrightarrow Co(NH_3)_6^{2+}$	0,1	
	$CoOH^+ + H^+ + 2e \leftrightarrow Co\ H_2O$	0,003	
	$Co^{2+} + 2e \leftrightarrow Co$	-0,282	
	$Co(OH)_2 + 2e \leftrightarrow Co + 2OH^-$	-0,746	
Cr	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \leftrightarrow Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33	
	$Cr^{3+} + e \leftrightarrow Cr^{2+}$	-0,42	
	$Cr^{3+} + 3e \leftrightarrow Cr$	-0,74	
	$Cr^{2+} + 2e \leftrightarrow Cr$	-0,89	
Cs	$Cs^+ + e \leftrightarrow Cs$	-3,026	
Cu	$Cu^+ + e \leftrightarrow Cu$	0,518	
	$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu$	0,339	
	$Cu^{2+} + e \leftrightarrow Cu^+$	0,161	
	$CuCl + e \leftrightarrow Cu + Cl^-$	0,137	

Nguyên tố	Phản ứng	E^0	Ghi chú
Eu	$Eu^{3+} + e \leftrightarrow Eu^{2+}$	-0,35	
	$Eu^{3+} + 3e \leftrightarrow Eu$	-1,991	
	$Eu^{2+} + 2e \leftrightarrow Eu$	-2,812	
F	$F_2 + 2e \leftrightarrow 2F^-$	2,890	
	$F_2O + 2H^+ + 4e \leftrightarrow F^{2-} + H_2O$	2,168	
Fe	$Fe(phenanthroline)_3^{3+} + e \leftrightarrow Fe(phenanthroline)_3^{2+}$	1,147	
	$Fe(bipyridyl)_3^{3+} + e \leftrightarrow Fe(bipyridyl)_3^{2}$	1,120	
	$FeOH^{2+} + H^+ + e \leftrightarrow Fe^{2+} + H_2O$	0,900	
	$FeO_4^{2-} + 3H_2O + 3e \leftrightarrow FeOOH + 5OH^-$	0,80	
	$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$	0,771 0,732 0,767 0,746 0,68	 HCl 1M $HClO_4$ 1M HNO_3 1M H_2SO_4 1M
	$Fe(CN)_6^{3-} + e \leftrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	0,356	
	$Fe(glutamate)^{3+} \leftrightarrow Fe(glutamate)^{2+}$	0,240	
	$Fe^{2+} + 2e \leftrightarrow Fe(s)$	-0,44	
Ga	$Ga^{3+} + 3e \leftrightarrow Ga$	-0,549	
Ge	$Ge^{2+} + 2e \leftrightarrow Ge$	0,1	
H	$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$	0,000	
	$H_2O + e \leftrightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-$	-0,828	
Hg	$2Hg^{2+} + 2e \leftrightarrow Hg_2^{2+}$	0,908	
	$Hg^{2+} + 2e \leftrightarrow Hg(l)$	0,796	
I	$IO_4^- + 2H^+ + 2e \leftrightarrow IO_3^- + H_2O$	1,589	
	$IO_3^- + 6H^+ + 5e \leftrightarrow \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1,210	
	$IO_3^- + 5H^+ + 4e \leftrightarrow HOI + 2H_2O$	1,154	
	$I_2(aq) + 2e \leftrightarrow 2I^-$	0,620	
	$I_2(s) + 2e \leftrightarrow 2I^-$	0,535	
	$I_3^- + 2e \leftrightarrow 3I^-$	0,535	
	$IO_3^- + 3H_2O + 6e \leftrightarrow I^- + 6OH^-$	0,269	

Nguyên tố	Phản ứng	E^0	Ghi chú
In	$In^{3+} + Hg + 3e \leftrightarrow In$ (in Hg)	-0,313	
	$In^{3+} + 3e \leftrightarrow In$	-0,338	
	$In^{3+} + 2e \leftrightarrow In^{+}$	-0,444	
La	$La^{3+} + 3e \leftrightarrow La(s)$	-2,379	
Li	$Li^{+} + e + Hg \leftrightarrow Li(in\ Hg)$	-2,195	
	$Li^{+} + e \leftrightarrow Li(s)$	-3,040	
Lu	$Lu^{3+} + 3e \leftrightarrow Lu(s)$	-2,28	
Mg	$Mg^{2+} + 2e \leftrightarrow Mg(s)$	-2,360	
Mn	$MnO_4^{-} + 4H^{+} + 3e \leftrightarrow MnO_2(s) + H_2O$	1,692	
	$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,507	
	$MnO_4^{-} + e \leftrightarrow MnO_4^{2-}$	0,56	
	$Mn^{2+} + 2e \leftrightarrow Mn(s)$	-1,182	
Mo	$MoO_4^{2-} + 2H_2O + 2e \leftrightarrow MoO_2(s) + 4OH^{-}$	-0,818	
	$MoO_4^{2-} + 4H_2O + 6e \leftrightarrow Mo(s) + 8OH^{-}$	-0,926	
	$MoO_2(s) + 2H_2O + 4e \leftrightarrow Mo(s) + 4OH^{-}$	-0,980	
N	$NH_3 + 3H^{+} + 2e \leftrightarrow N_2(g) + NH_4^{+}$	2,079	
	$NO_3^{-} + 2H^{+} + e \leftrightarrow ½\ N_2O_4(g) + H_2O$	0,798	
	$½\ N_2(g) + H^{+} + e \leftrightarrow NH_3$	-3,334	
	$Ni^{2+} + 2e \leftrightarrow Ni(s)$	-0,236	
	$Ni(CN)_4^{2-} + e \leftrightarrow Ni(CN)_3^{2-} + CN^{-}$	-0,401	
O	$OH + H^{+} + e \leftrightarrow H_2O$	2,56	
	$O(g) + 2H^{+} + 2e \leftrightarrow H_2O$	2,430 1	
	$O_3(g) + 2H^{+} + 2e \leftrightarrow O_2(g) + H_2O$	2,057	
	$H_2O_2 + 2H^{+} + 2e \leftrightarrow 2H_2O$	1,763	
	$HO_2 + H^{+} + e \leftrightarrow H_2O_2$	1,44	
	$½\ O_2(g) + 2H^{+} + 2e \leftrightarrow H_2O$	1,229 1	
	$O_2(g) + 2H^{+} + 2e \leftrightarrow H_2O_2$	0,695	
	$O_2(g) + H^{+} + e \leftrightarrow HO_2$	-0,05	
Pb	$Pb^{4+} + 2e \leftrightarrow Pb^{2+}$	1,69	HNO_3 1M
	$Pb^{2+} + 2e \leftrightarrow Pb(s)$	-0,126	
	$PbSO_4(s) + 2e \leftrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}$	-0,355	

Nguyên tố	Phản ứng	E^0	Ghi chú
Pt	$Pt^{2+} + 2e \leftrightarrow Pt(s)$	1,18	
	$PtO_2(s) + 4H^+ + 4e \leftrightarrow Pt(s) + 2H_2O$	0,92	
	$PtCl_4^{2-} + 2e \leftrightarrow Pt(s) + 4Cl^-$	0,755	
	$PtCl_6^{2-} + 2e \leftrightarrow PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	0,68	
Pu	$PuO_2^+ + e \leftrightarrow PuO_2(s)$	1,585	
	$PuO_2^{2+} + 4H^+ + 2e \leftrightarrow Pu^{4+} + 2H_2O$	1,000	
	$Pu^{4+} + e \leftrightarrow Pu^{3+}$	1,006	
	$Pu^{3+} + 3e \leftrightarrow Pu(s)$	-1,978	
S	$S_2O_8^{2-} + 2e \leftrightarrow 2SO_4^{2-}$	2,01	
	$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e \leftrightarrow 2H_2SO_3$	0,57	
	$4SO_2 + 4H^+ + 6e \leftrightarrow S_4O_6^{2-} + 2H_2O$	0,539	
	$SO_2 + 4H^+ + 6e \leftrightarrow S(s) + 2H_2O$	0,450	
Sb	$SbO^+ + 2H^+ + 3e \leftrightarrow Sb + H_2O$	0,208	
	$Sb_2O_3 + 3H^+ + 3e \leftrightarrow SbH_3$	0,147	
	$Sb + 3H^+ + 3e \leftrightarrow SbH_3$	-0,510	
Si	$Si(s) + 4H^+ + 4e \leftrightarrow SiH_4(g)$	-0,147	
	$SiF_6^{2-} + 4e \leftrightarrow Si(s) + 6F^-$	-1,24	
V	$VO_2^+ + 2H^+ + e \leftrightarrow VO^{2+} + H_2O$	1,001	
	$VO^{2+} + 2H^+ + e \leftrightarrow V^{3+} + H_2O$	0,337	
	$V^{3+} + e \leftrightarrow V^{2+}$	-0,255	
	$V^{2+} + 2e \leftrightarrow V(s)$	-1,125	
Zn	$Zn(OH)^+ + H^+ + 2e \leftrightarrow Zn(s) + H_2O$	-0,497	
	$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn(s)$	-0,762	
	$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn(s) + 4NH_3$	-1,04	
	$ZnCO_3(s) + 2e \leftrightarrow Zn(s) + CO_3^{2-}$	-1,06	
	$Zn(OH)_3^- + 2e \leftrightarrow Zn(s) + 3OH^-$	-1,183	
	$Zn(OH)_4^{2-} + 2e \leftrightarrow Zn(s) + 4OH^-$	-1,199	
	$Zn(OH)_2(s) + 2e \leftrightarrow Zn(s) + 2OH^-$	-1,249	
	$ZnO(s) + H_2O + 2e \leftrightarrow Zn(s) + 2OH^-$	-1,260	
	$ZnS(s) + 2e \leftrightarrow Zn(s) + S^{2-}$	-1,405	
Th	$Th^{4+} + 4e \leftrightarrow Th(s)$	-1,826	
Tm	$Tm^{3+} + 3e \leftrightarrow Tm(s)$	-2,319	

Nguyên tố	Phản ứng	E^0	Ghi chú
Tl	$Tl^{3+} + 2e \leftrightarrow Tl^{+}$	1,280 0,77 1,22 1,23 1,26	 HCl 1M H_2SO_4 1M $HNO_3$1M $HClO_4$ 1M
Sn	$Sn^{4+} + 2e \leftrightarrow Sn^{2+}$	0,139	HCl 1M
	$Sn^{2+} + 2e \leftrightarrow Sn(s)$	-0,141	
Ti	$TiO^{2+} + 2H^{+} + e \leftrightarrow Ti^{3+} + H_2O$	0,1	
	$Ti^{3+} + e \leftrightarrow Ti^{2+}$	-0,9	
	$TiO_2 + 4H+ + 4e \leftrightarrow Ti(s) + 2H_2O$	-1,076	
	$Ti^{2+} + 2e \leftrightarrow Ti(s)$	-1,60	
U	$UO_2^{+} + 4H^{+} + e \leftrightarrow U^{4+} + 2H_2O$	0,39	
	$UO_2^{2+} + 4H^{+} + 2e \leftrightarrow U^{4+} + 2H_2O$	0,273	

Ghi chú: Các kim loại kiềm được đo trong thủy ngân

2. Hằng số điện ly của một số acid ở 25^0C

Acid	Công thức hóa học	K_1	K_2	K_3
Acetic	CH_3COOH	$1,75.10^{-5}$		
Arsenic	H_3AsO_4	$5,8.10^{-3}$	$1,1.10^{-7}$	$3,2.10^{-12}$
Benzoic	C_6H_5COOH	$6,28.10^{-5}$		
Boric	H_3BO_3	$5,81.10^{-10}$		
Carbonic	H_2CO_3	$4,45.10^{-7}$	$4,69.10^{-11}$	
Cloracetic	$ClCH_2COOH$	$1,36.10^{-3}$		
Citric	CH_2COOH-C(OH)COOH-CH_2COOH	$7,45.10^{-4}$	$1,73.10^{-5}$	$4,02.10^{-7}$
Cyanhydric	HCN	$6,2.10^{-10}$		
Formic	HCOOH	$1,80.10^{-4}$		
Fumaric	Trans- $(CH_2)_2(COOH)_2$	$8,85.10^{-4}$	$3,21.10^{-5}$	
Iodineic	HIO_3	$1,7.10^{-1}$		

Acid	Công thức hóa học	K_1	K_2	K_3
Lactic	CH_3 CH(OH)COOH	$1,37.10^{-4}$		
Malic	$HOOCH_2CH(OH)COOH$	$3,48.10^{-4}$	$8,0.10^{-6}$	
Maleic	Cis-$(CH_2)_2(COOH)_2$	$1,23,10^{-2}$	$4,66.10^{-7}$	
Malonic	$HOOCCH_2COOH$	$1,42.10^{-3}$	$2,01.10^{-6}$	
Oxalic	$H_2C_2O_4$	$5,60.10^{-2}$	$5,42.10^{-5}$	
Phenic	C_6H_5OH	$1,05.10^{-10}$		
Phosphoric	H_3PO_4	$7,11.10^{-3}$	$6,32.10^{-8}$	$4,5.10^{-13}$
O – phtalic	$C_6H_4(COOH)_2$	$1,12.10^{-3}$	$3,91.10^{-6}$	
Salicylic	$C_6H_4(OH)COOH$	$1,07.10^{-3}$	$1,8.10^{-14}$	
Succinic	$HOOCCH_2CH_2COOH$	$6,21.10^{-5}$	$2,31.10^{-6}$	
Hydrosulfuric acid	H_2S	$1,0.10^{-7}$	$1,3.10^{-13}$	
Sulfurous	H_2SO_3	$1,2.10^{-2}$	$6,6.10^{-8}$	
Tartric	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	$9,2.10^{-4}$	$4,31.10^{-5}$	
Tricloracetic	Cl_3CCOOH	$1,29.10^{-1}$		
propanoic acid	CH_3CH_2COOH	$1,34.10^{-5}$		

3. Hằng số điện ly của một số base

Base	Hằng số phân ly ở 25^0C
Amoniac	$1,76.10^{-5}$
Anilin	$3,94.10^{-10}$
1 – Butylamin	$4,0.10^{-4}$
Dimethylamin	$5,9.10^{-4}$
Ethanolamin	$3,18.10^{-5}$
Ethylamin	$4,28.10^{-4}$
Ethylendiamin	$K_1 = 8,5.10^{-5}$; $K_2 = 7,1.10^{-8}$
Hydrazin	$1,3.10^{-6}$
Hydroxylamin	$1,07.10^{-8}$
Methylamin	$4,8.10^{-4}$
Piperidin	$1,3.10^{-3}$
Pyridin	$1,7.10^{-9}$
Trimethylamin	$6,25.10^{-5}$

4. Hằng số tạo phức của ion kim loại và NH_3

Ion KL	$Log_{\beta 1}$	$Log_{\beta 2}$	$Log_{\beta 3}$	$Log_{\beta 4}$	$Log_{\beta 5}$	$Log_{\beta 6}$	Nhiệt độ (^oC)	Lực ion (μ,M)
Ag^+	3,31	7,23					25	0
Cd^{2+}	2,51	4,47	5,77	6,56			30	0
Co^{2+}	1,99	3,50	4,43	5,07	5,13	4,39	30	0
Cu^{2+}	3,99	7,33	10,06	12,03			30	0
Hg^{2+}	8,8	17,5	18,50	19,28			22	2
Ni^{2+}	2,67	4,79	6,40	7,41	8,10	8,01	30	0
Zn^{2+}	2,18	4,43	6,74	8,70			30	0

5. Một số chất chỉ thị thường gặp trong chuẩn độ complexon

TT	Chất chỉ thị	Ion cần xác định	pH điều kiện	Sự thay đổi màu	Cách pha
1	Murexide	Ca^{2+} Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} Ag^{2+}	>12; NaOH ~8; NH_3 10-11,5; NH_3	Đỏ → Tím Da cam → Tím Đỏ → Xanh tím	0,25% trộn với NaCl tinh thể
2	Eriocrom đen T	Al^{3+}, đất hiếm Ba^{2+}, Ca^{2+}	7-8; chuẩn ngược bằng muối kẽm có pyridin 10; có mặt complexonat magie; đệm amôn	Đỏ nho → Xanh	0,1% trộn với NaCl (KNO_3) tinh thể
		Bi^{3+}	9-10; chuẩn ngược bằng muối kẽm		
		Cd^{2+}, Co^{3+}, Mg^{2+} Zn^{2+}, Cr^{3+}	10;NH_3; chuẩn ngược bằng muối Mn		
		Fe^{3+}, Ti^{4+} Ga^{3+} Hg^{2+}	chuẩn ngược bằng muối kẽm có pyridin 6,5-9,5; chuẩn ngược bằng muối kẽm 9-10; thêm complexonat magie		
		Mn^{2+}	10; thêm hydroxylamine		
		Ni^{2+}, Pb^{2+}	10; chuẩn ngược bằng muối kẽm		
		Tl^{3+}	10; chuẩn ngược bằng muối magie		
		V^{4+}	10; chuẩn ngược bằng muối Mn		
3	Bromopyrogallol đỏ (PBR)	Đất hiếm Bi^{3+} Pb^{2+}	6 – 7 2 - 3; HNO_3 5 – 6	Xanh → Đỏ Đỏ → Vàng cam Xanh tím → Đỏ	0,5% trong ethanol 50%
		Ni^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}	9; đệm amôn	Xanh → Đỏ nhỏ	

TT	Chất chỉ thị	Ion cần xác định	pH điều kiện	Sự thay đổi màu	Cách pha
	Bromopyrogallol đỏ (PBR)	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Pd^{2+} , Tl^{3+} , Fe^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+}	10; đệm amôn ,chuẩn ngược bằng muối chì hoặc bitmut		
4	Xylenol da cam	Bi^{3+}	1-3 HNO_3	Đỏ → Vàng	0,5% trong ethanol
		Th^{4+}	1,7-3,5; HNO_3		
		Zn^{4+}	HNO_3 1M; 90^0C		
		Se^{2+}	2,2-5		
		Zn^{2+}	3-3,5; đệm axetac		
		Hg^{2+} , Tl^{3+}	4-5; đệm axtac		
		Cd^{2+} , Fe^{2+}	5-6; đệm urotropin		
		Co^{2+}	5-6; đệm urotropin; 80^0C	Đỏ tím → Vàng	
		Đất hiếm	5-6; đệm urotropin		
		Zn^{2+}	5-6; đệm axetac	Đỏ → Vàng	
		Pb^{2+}	5; đệm axetac		
		Al^{3+},Fe^{3+},Ga^{3+}, Ni^{2+},Pb^{2+},Sn^{4+}, U^{4+},VO^{2+}	Chuẩn ngược với muối Th^{4+}	Xanh tím → Vàng	
5	Canxon	**Ca^{2+}**	14,5; NH_3	Hồng → Xanh	Trộn với Na_2SO_4 tinh thể (1:100)
			12,5-13; NaOH		
		Cd^{2+}	11,5 NH_3		
		Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}	10, đệm amôn		

TT	Chất chỉ thị	Ion cần xác định	pH điều kiện	Sự thay đổi màu	Cách pha
6	(Piridin - 2 - azo) 1 - naphatol - 2 (PAN)	Bi^{3+}	1-3; HNO_3	Đỏ → Vàng xanh	0,1% trong ethanol 96%
		Cd^{2+}	5-6; đệm acetic	Hồng → Vàng xanh	
		Cu^{2+}	3-5; đệm acetat; ~800C	Tím → Vàng	
		In^{3+} Ni^{2+} Th^{4+}	2,3 - 2,5; đệm acetic 4; metanol 25%; ~60^0C 2-3,5; HNO_3	Đỏ → Vàng Tím → Vàng	
		Al^{3+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}, Ga^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Mo^{5+}, Ni^{+}, Pb^{2+}, đất hiếm	1-3; HNO_3	Đỏ → Vàng	
8	Acid sunfosalixilic	Fe^{3+}	5-6; đệm acetic	Đỏ → Vàng	5% trong nước
	Eriocrom xanh đen B	Ca^{2+}, Cd^{2+}	3-5; đệm acetat; ~800C	Đỏ → Xanh	0,4% trong methanol
		Mg^{2+}, Zn^{2+} V^{4+} Zr^{4+}	2,3 - 2,5; đệm acetic 4; metanol 25%; ~60^0C 2-3,5; HNO_3	Đỏ → Xanh	
			HCl 0,01-0,2M	Xanh → Đỏ	
			HCl 0,01-0,5M; metanol 50%	Xanh → Đỏ	

GIÁO TRÌNH

HÓA PHÂN TÍCH

(DÙNG CHO SINH VIÊN HỆ KHÔNG CHUYÊN HÓA)

TS HỒ THỊ YÊN LY
TS PHAN THỊ ANH ĐÀO

Nhà xuất bản ĐHQG-HCM và tác giả/đối tác liên kết giữ bản quyền©

Copyright © by VNU-HCM Press and author/ co-partnership All rights reserved

Xuất bản năm 2018

Số lượng 300 cuốn,
Khổ 16 x 24 cm,
ĐKKHXB số: 2131-2018/CXBIPH/ 09-115/ĐHQGTPHCM,
Quyết định XB số 122/QĐ-ĐHQGTPHCM của NXB ĐHQG-HCM cấp ngày 03-7-2018.
In tại: Công ty TNHH In & bao bì Hưng Phú
Đ/c: 162A/1 – KP1A – P. An Phú – TX. Thuận An – Bình Dương
Nộp lưu chiểu: Quý III/2018

NHÀ XUẤT BẢN
ĐẠI HỌC QUỐC GIA THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH
Khu phố 6, Phường Linh Trung, Quận Thủ Đức, TP Hồ Chí Minh
Dãy C, số 10-12 Đinh Tiên Hoàng, Phường Bến Nghé, Quận 1,TP Hồ Chí Minh
ĐT: 028 6272 6361 – 028 6272 6390
E-mail: vnuhp@vnuhcm.edu.vn

PHÒNG PHÁT HÀNH
Dãy C, số 10-12 Đinh Tiên Hoàng, Phường Bến Nghé, Quận 1,TP Hồ Chí Minh
ĐT: 028 6272 6361 – 028 6272 6390
Website: www.nxbdhqghcm.edu.vn

TRUNG TÂM SÁCH ĐẠI HỌC
Dãy C, số 10-12 Đinh Tiên Hoàng, Phường Bến Nghé, Quận 1, TP Hồ Chí Minh
ĐT: 028 6272 6350 - 028 6272 6353
Website: www.sachdaihoc.edu.vn

Chịu trách nhiệm xuất bản
ĐỖ VĂN BIÊN

Chịu trách nhiệm nội dung
NGUYỄN HOÀNG DŨNG

Tổ chức bản thảo và chịu trách nhiệm về tác quyền
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT TP. HCM
Website: www.hcmute.edu.vn

Biên tập
TRẦN THỊ ĐỨC LINH

Sửa bản in
ÁI NHẬT

Trình bày bìa
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT TP. HCM

ISBN: 978 – 604 – 73 – 6257 – 8

GIÁO TRÌNH

HÓA PHÂN TÍCH

(DÙNG CHO SINH VIÊN HỆ KHÔNG CHUYÊN HÓA)

TS HỒ THỊ YÊN LY
TS PHAN THỊ ANH ĐÀO

Bản tiếng Việt ©, TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT TP HCM, NXB ĐHQG-HCM và CÁC TÁC GIẢ.

Bản quyền tác phẩm đã được bảo hộ bởi Luật Xuất bản và Luật Sở hữu trí tuệ Việt Nam. Nghiêm cấm mọi hình thức xuất bản, sao chụp, phát tán nội dung khi chưa có sự đồng ý của tác giả và Nhà xuất bản.

ĐỂ CÓ SÁCH HAY, CẦN CHUNG TAY BẢO VỆ TÁC QUYỀN!

ISBN: 978-604-73-6257-8

View on Slideshare
188 of 247
View on Slideshare
188 of 247